CHEMICAL LIBRARY
AUG 19 1931

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-Wien, BAUR-Zürich, BENEDICKS-Stockholm, BENNEWITZ-Jena, BILTZ-Hannover, BJERRUM-Kopenhagen, BONHÖFFER-Frankfurt a. M., BORN-Göttingen, BRAUER-Hannover, BREDIG-Karlsruhe, BRÖNSTED-Kopenhagen, CZAPSKI-Warschau, CHRISTIANSEN-Kopenhagen, COEHN-Göttingen, COHEN-Utrecht, DEBYE-Leipzig, EBERT-Würzburg, EGGERT-Leipzig, EUCKEN-Göttingen, v. EULER-Stockholm, FAJANS-München, FOERSTER-Dresden, FRANCK-Göttingen, FREUNDLICH-Berlin, FRUMKIN-Moskau, FÜRTH-Prag, GERLACH-München, H. GOLDSCHMIDT-Göttingen, V. M. GOLDSCHMIDT-Göttingen, GRIMM-Ludwigshafen, HABER-Berlin, HAHN-Berlin, v. HALBAN-Zürich, HANTZSCH-Dresden, HENRI-Marseille, HERTZ-Berlin, HERZFELD-Baltimore, v. HEVESY-Freiburg i. Br., HINSHELWOOD-Oxford, HUND-Leipzig, JÜTTIG-Prag, JOFFÉ-Leningrad, KALLMANN-Berlin, KOSSEL-Kiel, KRÜGER-Greifswald, LADENBURG-Breslau, LANDÉ-Tübingen, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LONDON-Berlin, LÜTHER-Dresden, MARK-Ludwigshafen, MECKE-Heidelberg, MEITNER-Berlin, MEYER-Ludwigshafen, MITTASCH-Oppau, MOLES-Madrid, NERNST-Berlin, J. UND W. NODDACK-Berlin, PANETH-Königsberg, POLANYI-Berlin, RABINOWITSCH-Berlin, REINFELD-Berlin, ROTH-Braunschweig, SCHMIDT-München, SCHOTTKY-Berlin, SEMENOFF-Leningrad, SIEGBAHN-Upsala, SMEKAL-Halle, SVEDBERG-Upsala, STERN-Hamburg, TAYLOR-Princeton, THIEL-Marburg, TUBANDT-Halle, VOLMER-Berlin, WALDEN-Rostock, v. WARTENBERG-Danzig, WEGSCHEIDER-Wien, WEIGERT-Leipzig, WIJTHER-Kopenhagen, WOLF-Kiel UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

155. BAND, 3./4. HEFT

MIT 90 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1931 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Juli 1931

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Karl Heinz Kreuchen, Elektrolytische Untersuchungen an Zink-Einkristallen. (Mit 23 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 4. 31) 161

J. R. Katz und *Th. B. v. Itallie*, Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung. VII. Röntgenspektra der beiden Stärkebestandteile; Amylopektin und Amylose. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 23. 6. 31) 199

K. Sommermeyer, Ein empfindliches Membranmanometer. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 15. 5. 31) 208

J. N. Brönsted und *Kirsten Volqvartz*, Die Nitramidkatalyse zweiwertiger Kationenbasen. Nitramidkatalytische Studien. III. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 1. 6. 31) 211

Chr. Winther, Über den Becquerel-Effekt. IV. (Mit 12 Figuren im Text.) (Eingegangen am 9. 5. 31) 225

A. L. Th. Moesveld und *H. J. Hardon*, Zur Kenntnis der Elektrostriktion. (Eingegangen am 2. 6. 31) 238

B. Iliin, Irreversible Prozesse in kolloidalen Systemen und Theorie der Sorptionshysteresis. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 4. 31) 257

Agnes Bathe, Über die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions durch Zusätze von Ammoniak, Aminen und Pyridin. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 1. 6. 31) 267

M. Volmer, Zur Theorie der lyophilen Kolloide. II. (Eingegangen am 10. 6. 31) 281

B. N. Ghosh, Membranpotential und Adsorption von Wasserstoffionen durch Gelatine und Albumin. (Eingegangen am 1. 6. 31) 285

Herman A. Liebhafsky, Über die Hydrolyse des Jods. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 25. 3. 31) 289

A. Sieverts, Die Absorption von Stickstoff durch Eisen. (Mit 3 Figuren im Text.) (Eingegangen am 13. 6. 31) 299

A. Sieverts und *H. Hagen*, Bemerkung zu dem System Eisen—Wasserstoff. (Eingegangen am 13. 6. 31) 3

Eingegangene Bücher 31

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten.

J. N. Brönsted und *E. Warming*, Molekülgröße und Phasenverteilung. II. (Mit 9 Figuren im Text.) (Eingegangen am 24. 6. 31.)

Friedrich Müller, Theorie und Methodik der Elektronenröhrenpotentiometer zur Messung elektromotorischer Kräfte. III. (Mit 8 Figuren im Text.) (Eingegangen am 19. 6. 31.)

O. Scarpa, Existenz elektromotorischer Kräfte in geschlossenen metallischen Stromkreisen von gleichmäßiger Temperatur. Bemerkung zu einer Abhandlung von K. Schwarz. (Eingegangen am 22. 6. 31.)

Karl Schwarz, Überführungspotentiale und Überführungszahlen in metallischen Lösungen. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 28. 6. 31.)

E. Liebreich, Über kathodische Passivitätserscheinungen. (Mit 10 Figuren im Text.) (Eingegangen am 11. 7. 31.)

A. M. Monossons und *W. A. Pleskow*, Physikalisch-chemische Eigenschaften der Lösungen in flüssigen Gasen. Leitfähigkeit der Alkalinitrate im flüssigen Ammoniak. (Mit 6 Figuren im Text.) (Eingegangen am 10. 7. 31.)

Elektrolytische Untersuchungen an Zink-Einkristallen.

Von

Karl Heinz Kreuchen.

(Mit 23 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 31.)

Die frischgespaltene (0 0 0 1)-Ebene des Zinks zeigt gegenüber dem Polykristall einen Potentialunterschied von etwa 30 Millivolt. — Die Begriffe „Flächenpotential", „Eigenpotential", „Gleichgewichtspotential" werden diskutiert. — Es gelingt, Zink-Einkristalle auf elektrolytischem Wege orientiert weiterwachsen zu lassen. — Bei Anwendung von Kapillaren als Elektrolytgefässe galvanischer Elemente mit einkristallinen Elementen zeigt sich ein eigenartiges Verhalten im zeitlichen Stromverlauf.

Inhalt.

A. Einleitung. — B. Herstellung der Zink-Einkristalle und dabei gewonnene Erfahrungen. — C. Potentialmessungen an Zink-Einkristallen. 1. Aufbau der Versuche. 2. DANIELL-Element. 3. Einkristall-Polykristall-Element. 4. Bestimmung des Potentials gegen die Cadmiumamalgam-Normalelektrode. 5. Ergebnisse der Potentialmessungen. 6. Diskussion des Potentialbegriffs an Hand der Kristallwachstumstheorie. — D. Elektrolytische Wachstumsversuche an Zink-Einkristallen. 1. Wachstumsbedingungen und Vorversuche. 2. Das orientierte Wachstum des Zinks im Borsäure-Zinksulfat-Elektrolyten. — E. Strommessungen an Zink-Einkristallen mit Hilfe einer Elektrometeranordnung. 1. Ziel und Aufbau der Strommessungen an den Kapillarelementen. 2. Versuche und Ergebnisse. — F. Zusammenfassung.

A. Einleitung.

Berechnet man die Energiewerte, die bei dem systematischen Aufbau oder Abbau einer Kristallfläche ins Spiel kommen, so zeigen sich erhebliche Unterschiede zwischen „wiederholbaren" und „irregulären" Schritten[1]). So ist es viel leichter, eine bereits begonnene Netzebene fortzusetzen, als eine neue zu beginnen. Dasselbe findet sich beim Abbau. Auch hier fordert die bereits in der Auflösung begriffene Netzebene eine viel geringere Energie als der Angriff einer neuen. Baut man also einen Kristall systematisch auf oder ab, so erhält man, wenn alle „wiederholbaren" Schritte erschöpft sind, schliesslich stets eine vollkommene Netzebene, d. h. man kommt an eine „Energieschwelle".

[1]) W. KOSSEL, Leipziger Vorträge **1928** (H. FALKENHAGEN). Nachr. Götting. Ges. **1927**, 135. Metallwirtschaft **8**, Nr. 36, S. 877 bis 881. 1929. Naturw. **18**, 901. 1930. I. N. STRANSKY, Jahrb. d. Univ. Sofia **24**, 2, 297.

Die Aufgabe der nachbeschriebenen Versuche war es nun, das Verhalten von einkristallinen Elektroden bei ihrem Auf- bzw. Abbau von verschiedenen Seiten zu beleuchten und dadurch unsere Erkenntnis über die atomaren Vorgänge an ruhenden und arbeitenden Elektroden zu vertiefen. Sind wir doch noch immer gewohnt, uns für die Erklärung des wechselseitigen Verhaltens von Elektrode und Elektrolyt im NERNSTschen Gedankengang auf Gleichgewichte zu beschränken, bei deren Behandlung wir stets die Rolle der mitwirkenden Elektroden und der Lösung durch summarische Begriffe wie Potential und Druck beschreiben, aber nicht imstande sind, die Einzelvorgänge, wie sie jedem beteiligten Ion oder Atom zugeschrieben werden müssten, ins Auge zu fassen.

Die Bedingungen, die an das zu verwendende Elektrodenmaterial zu stellen waren, erforderten einerseits ein definiertes elektrolytisches Verhalten desselben, andererseits durfte es aber auch keine Schwierigkeiten bieten, seine Gitterebene möglichst undeformiert zu erhalten. Deshalb wurde das Zink gewählt.

Auf Grund der eingangs angeführten Überlegungen wäre zu erwarten, dass ein Kristall von endlicher Ausdehnung bei gleichförmiger Behandlung periodisch wiederkehrende Extremalwerte in der freiwerdenden oder erforderlichen Energie aufweist, nämlich dann, wenn eine neue Netzebene in Angriff genommen wird (Energieschwelle). Eine Zink-Einkristallelektrode müsste demnach einen periodischen Wechsel in der Geschwindigkeit ihres Auf- und Abbaues zeigen. Vor Angriff einer neuen Netzebene sollte z. B. eine Abbremsung des Auflösungsvorgangs eintreten, solange, bis im statistischen Wechsel der Energieverteilung einmal der ungewöhnlich hohe Wert für den Angriff auf die intakte Ebene gegeben ist. Nach den ersten Schritten vermag dann wieder der beschleunigte Abbau einzutreten[1]). Wir dürfen also nicht mehr annehmen, dass der Vorgang der Auflösung und ebenso der des Aufbaues so erfolgt, wie es z. B. in bekannten früheren Betrachtungen von NERNST[2]) geschah, indem ohne weiteres mit gleichförmigem Materialverbrauch und demnach mit konstanter Diffusionsgeschwindigkeit des aus der flüssigen Phase herankommenden Materials gerechnet wurde. Auch wenn man die äusseren Bedingungen für einen möglichst langsamen und regelmässigen Aufbau

[1]) K. SPANGENBERG, N. Jb. Min., MÜGGE-Festband, 1928, 1197 bis 1302.
[2]) NERNST, Theoretische Chemie.

herstellt, ist mit periodisch wechselndem Materialverbrauch zu rechnen, und Analoges sollte für den Abbau gelten.

Es wäre von Interesse, diese Periodizität unmittelbar nachweisen zu können. Die schwankende Ionendichte in der Nähe der Kristalloberfläche etwa mit der Schlierenmethode nachzuweisen, scheint aussichtslos. Günstiger steht es mit den Schwankungen, die sich an einer einkristallinen Elektrode in einer elektrolytischen Zelle zeigen sollten. In vollem Masse würden diese Vorgänge sich allerdings nur da äussern können, wo es gelänge, allein ein streng einheitlich gebautes Kristallstück ins Spiel zu bringen. Wenn also unsere Überlegungen streng eigentlich nur für einen vollkommenen Idealkristall gültig sind, so ist doch an einem Realkristall zu erwarten, dass er als Elektrode in einer elektrolytischen Zelle ein abweichendes Verhalten gegenüber einer im NERNSTschen Sinne arbeitenden Elektrode aufweist.

Einer solchen Elektrode würde eine bestimmte, dem Material eigentümliche „Lösungstension" und damit gegenüber einem bestimmten Elektrolyten, ein bestimmtes Gleichgewichtspotential zukommen. Die geschilderten, energetisch scharf zu unterscheidenden Baustufen der Kristallkörper lassen es aber von vornherein fraglich erscheinen, dass Elektroden desselben Materials, die von verschiedenen kristallographischen Flächen begrenzt werden, in einem gegebenen Elektrolyten ohne weiteres dasselbe Potential annehmen. Es war deshalb zu untersuchen, ob zwischen verschiedenartigen Begrenzungsflächen an Kristallelektroden Unterschiede im Potential feststellbar sind, und zwar innerhalb der Zeiträume, in denen der Habitus der geschlossenen Fläche noch nicht durch den fliessenden Strom vollkommen zerstört ist. Die Versuche zeigen, dass in der Tat solche Unterschiede auftreten[1]).

Wir haben also deutliche Äusserungen der besonderen Austauschverhältnisse an der Einzelfläche vor uns. Gerade wegen der Auffassung aber, die wir von diesen Vorgängen haben, bedarf die Frage, ob ein einheitliches „Flächenpotential" (ein in der Literatur schon mehrfach gebrauchter Ausdruck) streng definierbar ist, einer besonderen Kritik[2]).

Zur weiteren Orientierung über die am nächsten stehenden Vorgänge wurden Potentialbeobachtungen und Strommessungen an mög-

[1]) Siehe Abschn. C, 5. Ergebnisse der Potentialmessungen. [2]) Siehe Abschn. C, 6. Diskussion des Potentialbegriffs usw.

lichst kleinen und damit um so gleichförmigeren Elektrodenoberflächen angestellt[1]).

Wenn in dem bisher Geschilderten die Auf- und Abbauvorgänge an der Metalloberfläche in ihren Konsequenzen für den Austausch der elektrischen Ladungen interessierten, schien es wichtig, auch von der Seite einfacher Wachstumsbeobachtungen her über sie orientiert zu sein. Es wurden daher an den verwendeten Einkristallen auch Beobachtungen über das elektrolytische Fortwachsen angestellt. Angeregt durch die Ergebnisse, wie sie an den leicht darstellbaren Spaltflächen der (0 0 0 1)-Ebene erhalten werden konnten, interessiert ausserdem zur weiteren Klärung der Eigenschaften der Einkristallelektroden das Verhalten der anderen Flächen (Prismenflächen) des Zink-Einkristalls. Es wäre nun aber erwünscht, diese durch reines Wachstum zu erhalten, um sicher zu gehen, wirklich abgeschlossene Netzebenen bei den Untersuchungen ins Spiel bringen zu können. Da, abgesehen von einer Bildung im Metalldampf, die Methoden zur Herstellung solcher Flächen völlig fehlen, wurde versucht, die Voraussetzungen zu ermitteln, unter denen ein geordnetes Wachstum im Elektrolyten möglich wäre[2]).

B. Herstellung der Zink-Einkristalle und dabei gewonnene Erfahrungen.

Für die Untersuchungen brauchte ich Zink-Einkristalle mit möglichst grosser Spaltfläche. Die besten Aussichten zur Herstellung grosser Einkristalle bot das Erstarrenlassen aus der Schmelze, das im Jahre 1925 von P. W. Bridgman[3]) ganz besonders vervollkommnet worden ist. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Zink-Einkristalle hatten einen Durchmesser von 6 bis 15 mm und eine durchschnittliche Länge von 100 mm. Bridgman gibt an: Die bevorzugte Wachstumsform ist diejenige mit der Basisebene, die zugleich Hauptspaltebene ist, parallel zur Achse des Gussrohres.

Da im Laufe der Versuche der Heizdraht des Ofens durchbrannte, in dem die Kristalle hergestellt wurden, musste die Ofenwicklung ausgewechselt werden. Während die erste Wicklung von oben bis unten im Ofen gleichmässigen Windungsabstand aufwies, wurde die zweite Wicklung so aufgetragen, dass sie am unteren Ende des Ofens, dort wo die Kristalle heraustraten, die grösste Windungsdichte hatte, die dann nach oben hin gleichmässig abnahm. Die durch diesen Wicklungsunterschied im Ofen bewirkte Änderung machte sich auch in der Orientierung der bevorzugten Wachstumsform geltend. Während bei den unter Benutzung der ersten Ofenwicklung hergestellten Kristallen die Normale der Hauptspaltebenenrichtung

[1]) Siehe Abschn. E. Messungen an Kapillarelementen. [2]) Siehe Abschn. D, 2. Das orientierte Wachstum des Zinks usw. [3]) P. W. Bridgman, Pr. Nat. Acad. Washington **60**, 305. 1925.

fast immer nur grosse Winkel mit der Rohrachse einschloss, ganz im Sinne, wie BRIDGMAN es angibt, wurde dieser Winkel bei den in der zweiten Wicklungsanordnung des Ofens hergestellten Kristallen nicht allein bevorzugt, sondern es zeigte sich, dass Kristalle mit kleinen Winkeln der Spaltebene gegen die Gussachse genau so häufig waren.

Im Laufe der Arbeit waren über 100 Zink-Einkristalle hergestellt worden. Es war daher möglich, eine den wirklichen Verhältnissen sehr nahekommende Statistik der Kristalle mit Bezug auf die Lage ihrer Spaltebene aufzustellen. Von der ersten Serie (hergestellt mit Hilfe der gleichförmig aufgetragenen Ofenwicklung) standen noch 26 Kristalle zur Verfügung, während von der zweiten alle 50 hergestellten Kristalle registriert wurden. Die Fig. 1 zeigt eine Skala des Winkelbereichs von 0° bis 90°, bezeichnend den Winkel zwischen Gussachse und Spaltebenennormale. Dieser Winkel wurde mit Hilfe eines Anlegegoniometers auf ganze Grade genau abgelesen und an der entsprechenden Stelle der Skala eingetragen.

Das Bild der ersten Kristallreihe ist dadurch verschoben, dass zu den Versuchen die in grösserer Zahl vorhandenen Kristalle mit grösserem Neigungswinkel

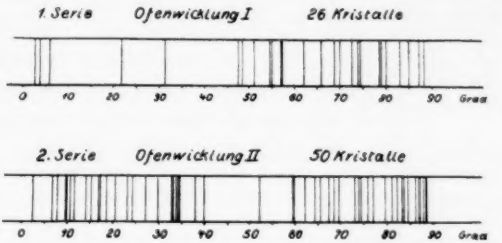


Fig. 1. Statistik der Kristallorientierung bei zwei verschiedenen Heizwicklungen.

verbraucht, die selten auftretenden mit kleinem Winkel aber geschont worden waren. (Alle unter 10° fallenden wurden aufbewahrt.) Infolgedessen würde eine unmittelbar nach der Herstellung aufgenommene Statistik die hohen Winkel mit noch grösserer Häufigkeit gezeigt haben.

Vergleicht man die beiden Statistiken, so erkennt man deutlich, dass die erste Reihe ein Maximum der bevorzugten Kristallbildung bei grossen Winkeln der Spaltebenennormale gegen die Gussachse besitzt, während bei der zweiten Wicklung deutlich zwei Maxima zu erkennen sind, von denen das eine nahezu mit demjenigen der ersten Wicklung übereinstimmt, das zweite jedoch in das Gebiet der kleinen Winkel gegen die Achse fällt, während der mittlere Bereich zwischen 35° und 60° so gut wie leer bleibt.

Eine Abhängigkeit der Kristallorientierung von der Verteilung der Heizwicklung ist sicher nicht zu leugnen. Fraglich ist, ob dabei die Änderung des Temperaturgefälles oder die des Magnetfeldes massgebend ist. Es ist in hohem Grade wahrscheinlich, dass man bei einer weiteren Häufung des Materials unter Berücksichtigung weiterer Variationen in der Anordnung des Heizdrahtes, z. B. Benutzung einer bifilaren Wicklung, den Zusammenhang zwischen Temperaturgefälle bzw. Magnetfeld des Ofens einerseits und Kristallorientierung andererseits klären könnte[1]).

[1]) Versuche hierüber werden vom Verfasser fortgesetzt.

Hinsichtlich der Spaltbarkeit ist das Zink neben Wismut, Antimon und Tellur eines der günstigsten Metalle. Besonders leicht gelingt es, grosse Spaltflächen zu erreichen, wenn man die Kristalle auf die Temperatur der flüssigen Luft abkühlt und dann zerbricht. Versucht man, die Einkristalle ohne vorheriges Abkühlen in flüssiger Luft zu spalten bzw. zu brechen, so erhält man eine plane Spaltfläche nur bei solchen Kristallen, deren Hauptspaltebene nahezu senkrecht auf der Stabachse steht.

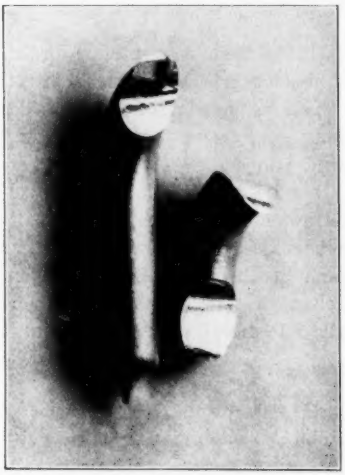


Fig. 2. Zink-Einkristall ohne flüssige Luft gebrochen. Brechungsdrehmoment in der Spaltebene.

Weicht die Spaltebenennormale um mehr als etwa 10° von der Stabachse ab, so erfolgt kein ebener Bruch mehr. Fällt jedoch das Drehmoment beim Brechen des Kristalls in die Spaltebene, so erhält man eine glatte, aber gekrümmte Spaltfläche (Fig. 2 und 3 *A*), ist dies nicht der Fall, so zerreisst die Hauptspaltebene, und man erhält einen Bruch, wie ihn Fig. 3 *B* zeigt.

In akustischer Hinsicht ist noch bemerkenswert, dass ein an einem dünnen Faden aufgehängter Einkristall beim Anschlagen einen viel reineren und andauernden Ton gibt als ein ebenso aufgehängter Polykristall gleicher Grösse. Dabei lässt sich noch deutlich erkennen, dass sich die Tonhöhe mit der Anschlagsrichtung mit Bezug auf das Kristallsystem ändert. Der Ton eines in Richtung der Spaltebene angeschlagenen Kristalls unterscheidet sich in Höhe und Dauer deutlich von dem desselben, jedoch normal zur Spaltfläche angeschlagenen Kristalls.

Fig. 3. Zink-Einkristalle ohne flüssige Luft gebrochen. A. Wie Fig. 2. Man achte auf die Spurlinien der anderen Kristallebenen. B. Brechungsdrehmoment ausserhalb der Spaltebene.

C. Potentialmessungen an Zink-Einkristallen.

1. Aufbau der Versuche.

Es wurden die Potentiale eines DANIELL-Elements mit einer Zink-Einkristallelektrode, eines Elements, welches aus einem Zink-Einkristall, einem Zink-Polykristall und 1 norm. Zinksulfatlösung zusammengesetzt war und schliesslich das Potential des Zink-Einkristalles gegen eine Cadmiumamalgam-Normalelektrode gemessen. Die Messungen erfolgten nach der Kompensationsmethode. Als Vergleichselement wurde ein WESTON-Normalelement benutzt. Beobachtet wurde der zeitliche Verlauf des Potentials vom Augenblick des Einsenkens der Zinkelektrode in den Elektrolyten. Zu diesem Zweck waren die Zinkelektroden bei sämtlichen angewandten Elementen an einer Senkvorrichtung befestigt (siehe Fig. 4 und 7).

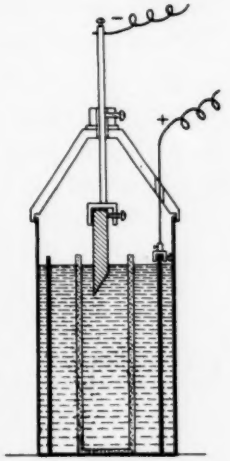


Fig. 4.
DANIELL-Element mit senkbarer Zink-Einkristall-Elektrode.

An Elektrolytlösungen wurden nur Normallösungen verwandt, und zwar Zinksulfat und Kupfersulfat aus reinsten Kahlbaum-Materialien. Sämtliche benutzten Zinkelektroden, also sowohl die Einkristalle wie die Polykristalle, wurden aus demselben Rohmaterial hergestellt, nämlich „Mercks Zink, reinst, granuliert, pro analysi". Die Kupferblechelektroden der benutzten DANIELL-Elemente bestanden aus dem besten erhältlichen, nämlich reinstem Kahlbaum-Elektrolytkupfer.

Die Messungen an den Einkristallen beschränkten sich auf die Potentiale der Hauptspaltebene (0 0 0 1) des Zinks. Die Spaltflächen wurden erhalten durch Abkühlen der Kristalle auf die Temperatur der flüssigen Luft und dann sofortiges Aufspalten mit einem Stahlkeil genau in der Richtung der Spaltebene, von deren Lage man sich vorher genau überzeugt hatte. Damit nur die Spaltebene allein mit dem Elektrolyten in Berührung kam, wurde ausser dieser der ganze Kristall mit Paraffin abgedeckt. Die Messungen erstreckten sich in der Regel über eine Zeitdauer von 60 Minuten.

2. Daniell-Element.

Zusammensetzung: Kupfer—1 norm. Kupfersulfat—1 norm. Zinksulfat—Zinkkristall (siehe Fig. 4).

Die Versuche zeigten nun, dass die Klemmenspannung des mit der Hauptspaltebene des Zink-Einkristalls gebildeten DANIELL-Elements in den ersten Minuten nach dem Eintauchen ganz steil abfällt (Fig. 5, Kurve 1). In der 3. bis 4. Minute erreicht sie ihr Minimum, um dann langsam wieder anzusteigen und nach etwa 40 Minuten ein Maximum zu erreichen, das den ersten nach dem Eintauchen beobachtbaren Werten nahekommt. Von diesem Maximum fällt das Potential dann ganz allmählich und konstant ab.

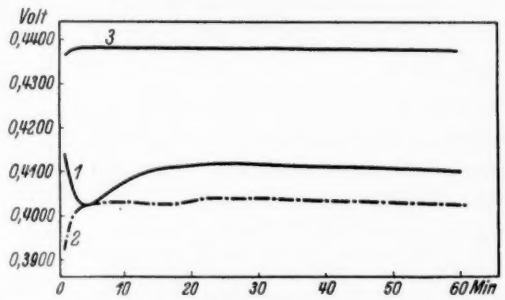


Fig. 5. Verlauf des Anfangspotentials im DANIELL-Element. 1. Einkristall beim ersten Eintauchen. 2. Einkristall bei jedem folgenden Eintauchen. 3. Polykristall.

Nimmt man den Einkristall nach einem solchen Versuch aus der Lösung und taucht ihn nach beliebiger Zeit wieder in den Elektrolyten, so zeigt seine Hauptspaltebene jetzt einen ganz anderen zeitlichen Potentialverlauf. Das Potential liegt nun beim Eintauchen unterhalb des Minimums der Kurve 1 und steigt dann ganz allmählich, um nach wiederum etwa 40 Minuten ein ähnliches Maximum zu erreichen wie beim ersten Eintauchen, von dem es dann genau so langsam und konstant abfällt (Fig. 5, Kurve 2).

Zum Vergleich wurden nun dieselben Messungen auch an Zink-Polykristallen durchgeführt, und zwar, um die polykristalline Wirkungsweise zu sichern, an möglichst feinkristallinem Material, das auf elektrolytischem Wege hergestellt wurde. Dabei zeigte sich, dass das Potential aller untersuchten Polykristalle nicht das auffällige Abfallen und Wiederansteigen aufwies, das die Einkristallspaltebenen in den ersten Minuten nach dem Eintauchen zeigen. Das Potential jedes Polykristalls fällt von Anfang an mit der Zeit langsam und konstant

ab. Ausserdem ergab sich, dass alle Zink-Polykristalle eine im Mittel um 0·02 bis 0·03 Volt höhere Klemmenspannung innerhalb des beobachteten Zeitintervalls ergeben als die Einkristallspaltfläche, wobei es ganz gleichgültig ist, ob die Werte vom ersten oder irgendeinem späteren Eintauchen berücksichtigt werden (Fig. 5, Kurve 3).

3. Einkristall-Polykristall-Element.

Der beim DANIELL-Element gefundene Potentialunterschied zwischen Polykristall und Einkristallhauptspaltfläche gab Anlass dazu, ein Element aus diesen beiden mit einer Zinksalzlösung als Elektrolyten aufzubauen.

Zusammensetzung: Zink-Einkristall — 1 norm. Zinksulfat — Zink-Polykristall.

Die Messungen an einem derartig zusammengesetzten Element ergaben einen den vorhergehenden Untersuchungen vollkommen entsprechenden Potentialverlauf. Wie erwartet werden musste, erwies sich dieser zeitliche Ablauf als Differenz zwischen demjenigen des Polykristalls und dem der Einkristallspaltfläche.

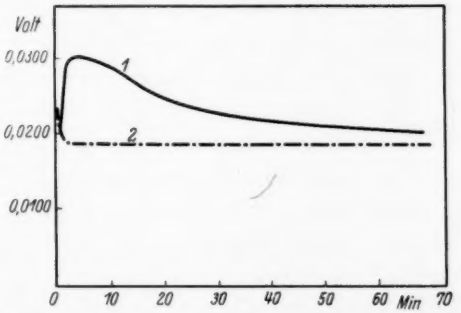


Fig. 6. Verlauf des Anfangspotentials im Einkristall-Polykristall-Element. 1. Beim ersten Eintauchen. 2. Bei jedem folgenden Eintauchen.

Kurve 1 in Fig. 6 gibt den zeitlichen Verlauf des Potentials der Spaltfläche gegen den Polykristall beim ersten Eintauchen des Einkristalls in den Elektrolyten. Hier zeigt sich in Anologie zu den Messungen am DANIELL-Element mit seinem raschen Abfall und Wiederanstieg in den ersten Minuten jetzt ein steiler Anstieg, dann Abfall und schliesslich Übergang in ein langsames, konstantes Abnehmen. Taucht man den Einkristall nach beliebiger Pause ein zweites Mal in den Elektrolyten, so fällt das Potential in den ersten Minuten rasch und geht alsdann in einen konstanten, langsamen

Abfall über (Fig. 6, Kurve 2). Auch dieses Ergebnis stimmt mit den entsprechenden beim DANIELL-Element überein.

Die Klemmenspannung eines aus Zink-Einkristallspaltfläche und Zink-Polykristall zusammengesetzten Elements beträgt also innerhalb der ersten 60 Minuten nach Eintauchen des Einkristalls in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Messungen im Mittel 0·025 Volt.

4. Bestimmung des Potentials gegen die Cadmiumamalgam-Normalelektrode.

Obgleich bei dem eben beschriebenen Einkristall-Polykristallelement die Verhältnisse am einfachsten liegen, weil ein Minimum von sekundären Elektrolyt- und Elektrodenreaktionen garantiert ist, wurden trotzdem die Potentiale an einer Cadmiumamalgam-Normalelektrode noch einmal nachgeprüft.

Zusammensetzung: Cadmiumamalgam — krist. Cadmiumsulfat — konz. Cadmiumsulfatlösung — 1 norm. Zinksulfatlösung — Zink-Einkristallspaltfläche.

Den Aufbau des Elements zeigt Fig. 7. Das Cadmiumamalgam wurde auf elektrolytischem Wege hergestellt.

Die Messungen an dieser Cadmiumamalgam-Normalelektrode bestätigten wiederum in vollem Masse die Ergebnisse, die schon beim DANIELL-Element gefunden worden waren. Der zeitliche Verlauf des Potentials vom Ein- wie auch vom Polykristall ergaben graphisch dargestellt genau dieselben Kurven mit dem charakteristischen Auf- und Abstieg. Fig. 8, Kurve 1 zeigt den Potentialverlauf der Einkristallspaltfläche

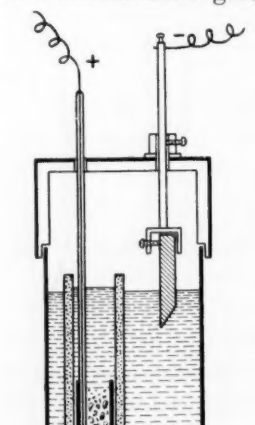


Fig. 7. Cadmiumamalgam-Normalelement mit Zink-Einkristall-Elektrode.

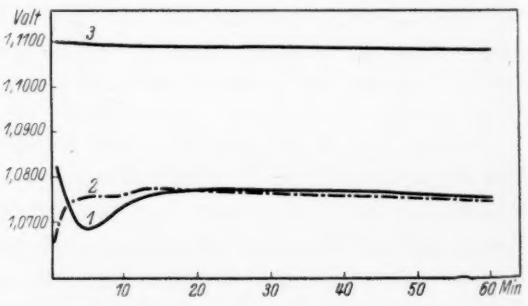


Fig. 8. Verlauf des Anfangspotentials gegenüber Cadmiumamalgam-Normalelektrode. 1. Einkristall beim ersten Eintauchen. 2. Einkristall bei jedem folgenden Eintauchen. 3. Polykristall.

beim ersten Eintauchen; Kurve 2 denselben beim zweiten Eintauchen bzw. jedem folgenden, und Kurve 3 stellt den Verlauf des Potentials eines Polykristalls dar. Wiederum zeigt sich auch hier eine Potentialdifferenz zwischen Polykristall und Einkristallhauptspaltfläche von 0·025 Volt.

5. Ergebnisse der Potentialmessungen.

Die vorbeschriebenen Versuche haben gezeigt, dass das Potential der (0 0 0 1)-Hauptspaltebene eines Zink-Einkristalls beim allerersten Eintauchen in den Elektrolyten eine erhebliche Abweichung gegenüber demjenigen der polykristallinen Elektroden aufweist. Die Spaltfläche verhält sich stets edler als der Polykristall. Der Potentialunterschied steigt vom Beobachtungsbeginn (kürzestenfalls $^1/_3$ Minute nach Eintauchen) zunächst schnell an. Vom Ende der 1. Minute bis zu dem in der 4. Minute eintretenden Maximum beträgt der Zuwachs 5 bis 10 Millivolt. Die maximale Potentialdifferenz von (0 0 0 1) gegen den Polykristall liegt im Mittel bei 30 bis 35 Millivolt. Nach Verlauf 1 Stunde beträgt sie nur noch knapp 25 Millivolt, um dann im Verlaufe einiger Tage asymptotisch dem Werte Null zuzustreben, weil sowohl Spaltfläche wie Polykristall ein gemeinsames Potential anstreben, das „Gleichgewichtspotential“[1]).

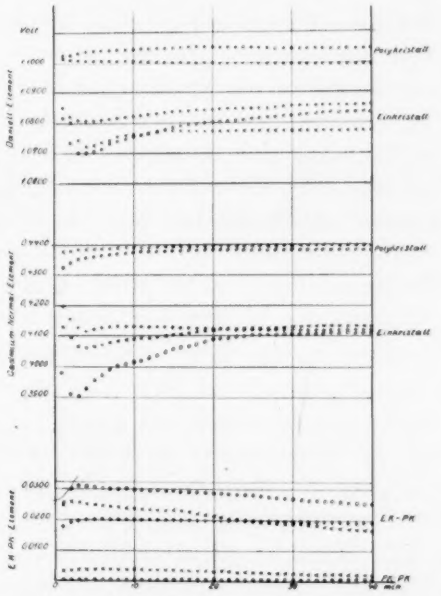


Fig. 9. Verlauf des Anfangspotentials der Hauptspaltebene vom Zink gegenüber verschiedenen Bezugselektroden. Mittlerer Wert und maximal abweichende Werte.

Um einen Nachweis von der inneren Übereinstimmung der Messungen zu geben, sind in der Fig. 9 die am stärksten vom mittleren Verlauf abweichenden Potentialkurven zusammen mit einigen Vertretern des normalen Verlaufs wiedergegeben[2]). Hervorzuheben ist

[1]) Siehe diesen Abschnitt unter 6. Diskussion des Potentialbegriffs.

[2]) Diese waren an sich an Zahl weit überlegen, so dass der mittlere Fehler erheblich niedriger ist, als die hiermit gezeigten maximalen Abweichungen.

der völlig stetige Verlauf der einzelnen Potentialkurve. Potentialsprünge sind an keiner Stelle vorgekommen. Die beiden unteren Kurven der Figur (bezeichnet mit $PK—PK$) wurden an einem Element gemessen, welches einmal zwei gleichartige, elektrolytisch hergestellte Elektroden besass, andernfalls jedoch gegenüber einer elektrolytisch hergestellten eine solche Elektrode aufwies, die durch rasches Abkühlen des geschmolzenen Zinks erhalten wurde. Das erstere Element zeigt, wie zu erwarten, praktisch keine Klemmenspannung. Bei dem anderen machte sich jedoch die Abweichung in der Korngrösse des Materials bereits geltend, so dass ein maximaler Potentialunterschied von 4 Millivolt zu erkennen war.

Den Einfluss der Bezugselektroden auf die Messergebnisse ersieht man aus der Tabelle 1. Dort sind die Differenzen zwischen den extremalen (V_m) und den nach Ablauf der 1. Minute nach Eintauchen beobachteten Potentialwerten (V_1) gebildet. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit von der Art des Elements, in dem die Einkristallelektrode untersucht wird. Im DANIELL-Element aber auch dem Zink-Polykristall gegenüber zeigen sich erheblich stärkere Schwankungen zwischen den Einzelwerten dieser Differenz in den verschiedenen Versuchen, als gegenüber der Cadmiumamalgam-Normalelektrode.

Tabelle 1.

DANIELL-Element		*EK—PK*-Element		*Cd*-Normalelement	
V_1 u. V_m	$V_1 - V_m$	V_1 u. V_m	$V_1 - V_m$	V_1 u. V_m	$V_1 - V_m$
V_1 1·0800 V_m 1·0724	0·0076	0·0250 0·0268	0·0018	0·4200 0·4146	0·0054
V_1 1·0850 V_m 1·0809	0·0041	0·0188 0·0200	0·0012	0·4130 0·4061	0·0069
V_1 1·0701 V_m 1·0670	0·0031	0·0268 0·0317	0·0049	0·3975 0·3905	0·0070
V_1 1·0820 V_m 1·0700	0·0120	0·0176 0·0205	0·0029		

Nur die bei der Cadmiumamalgam-Normalelektrode noch auftretenden Schwankungen kann man der Zink-Einkristallelektrode zurechnen. Bemerkenswert ist, wie deutlich aus Fig. 9 zu erkennen ist, dass diese Schwankungen nur in den allerersten Minuten auftreten, während die Potentialkurven nachher sehr gut zusammenlaufen. Wir müssen eben berücksichtigen, dass wir es selbst bei dem vor-

sichtigsten Handhaben des Spaltens unter Zuhilfenahme der flüssigen Luft nie mit einer idealen Spaltebene zu tun haben. Wenn auch im allgemeinen der Anteil der Störungsstellen, wie diese durch Schollenbildung und Stufenschichtungen dargestellt werden, sehr gering erscheint, soweit es eine mikroskopische Beobachtung ergibt, so dürfen wir deren Einfluss auf die Gestaltung der Anfangspotentialwerte nicht übersehen.

Ausserdem ist die Lage der Hauptspaltebene zur Gussachse ebenfalls nicht ohne Einfluss auf den Wert des Anfangspotentials, wie dieses doch angenommen werden müsste. Ich konnte nämlich mehrfach beobachten, dass Kristalle, deren Hauptspaltebene nur einen sehr kleinen Winkel mit der Gussachse einschloss, ein bis zu 4 Millivolt edleres Potential, also gegenüber dem Polykristall positiveres Potential in ihren Anfangswerten aufwiesen. Auch ergab sich, dass das Potential der Einkristallelektrode positivere Werte zeigte, und zwar in bis zu 2 Millivolt vom mittleren Werte abweichenden Beträgen, wenn die vom Elektrolyt benetzte Fläche der Spaltebene grösser gewählt wurde.

Es könnte nun eingewandt werden, dass dieses eigentümliche Verhalten im Anfangspotential der Hauptspaltfläche des Zinks seine Ursache hätte in einer mechanischen Spannung der Spaltfläche oder einer Gasbeladung der Oberflächenschichten, die durch das Spalten in der flüssigen Luft verursacht wurden. Aus diesem Grunde wurden die Versuche an dem aus Zink-Poly- und -Einkristall zusammengesetzten Element noch einmal mit getemperten Kristallen durchgeführt. Die Kristalle wurden deshalb nach dem Spalten in der flüssigen Luft 10 Stunden lang im elektrischen Ofen auf einer Temperatur von 220° gehalten[1]). Irgendeine Abweichung in dem Verhalten dieser getemperten Kristalle konnte nicht festgestellt werden.

Im Laufe des vergangenen Jahres sind bereits einige Arbeiten auf dem Gebiete der Potentialmessungen an Zink-Einkristallen erschienen. Das Ziel der Verfasser war jedoch bisher vollständig auf die genaue Feststellung des Gleichgewichtspotentials der einzelnen Kristallflächen des Zinks gerichtet. Hingewiesen sei an dieser Stelle ausserdem auf eine Arbeit der Japaner Keizo Iwase und Kozo Miyazaki[2]) „Über das Elektrodenpotential von Eisen-Einkristallen".

[1]) A. Anderson, J. Am. chem. Soc. **52**, 1003. 1930. [2]) Keizô Iwase und Kozo Miyazaki, Sci. Rep. Tôhoku **17**, 2, 163 bis 167. 1928.

Sie erhalten ebenfalls ein unterschiedliches Verhalten des Einkristalls gegenüber dem Polykristall im zeitlichen Potentialverlauf. Doch stand zu den Versuchen nur ein einziger Eisen-Einkristall zur Verfügung, so dass eine wiederholte Untersuchung wirklich frischer Oberflächen nicht möglich war.

An Zink-Einkristallen hat M. STRAUMANIS[3]) festgestellt, dass beliebige künstliche, d. h. durch Feilen hergestellte Kristallflächen gegen neutrale Zinksulfatlösung immer denselben Mittelwert des Potentialsprunges aufweisen und darin mit dem Polykristall übereinstimmen. STRAUMANIS findet, dass sich dieses „Gleichgewichtspotential" nach 2 Stunden einstellt. Das ist eigentlich nicht anders zu erwarten. Denn wenn eine Spaltfläche oder irgendeine andere Fläche des Zink-Einkristalls mit einer beliebigen anderen Elektrode ein Element bildet mit arbeitenden Elektroden (solche sind es doch stets, da die beste Kompensation keine ideale Nullmethode ist), so müssen diese Flächen teilweise in Lösung gehen, teilweise neu aufbauen und somit aus dem „Flächenpotential" der ins Auge gefassten Kristallebene ein Mittelwertspotential, nämlich das „Gleichgewichtspotential", gestalten. Eine Fläche kann nur solange ein „Flächenpotential" aufweisen, als ihre Geschlossenheit nicht gestört ist. Da aber bei jeder Messung ein Strom fliessen muss, können wir auf diese Weise das einer abgeschlossenen Gitterebene zukommende elektrolytische „Flächenpotential" nicht bestimmen. Wir können uns nur ein Bild verschaffen über den allmählichen Übergang des effektiven „Flächenpotentials" in den Wert des „Gleichgewichtspotentials", wenn wir unmittelbar nach dem Eintauchen der Kristallebene in den Elektrolyten deren zeitlichen Potentialverlauf verfolgen, bis das Potential der Fläche asymptotisch in den Wert des für alle kristallographischen Flächen eines Metalls gleichen „Gleichgewichtspotentials" übergeht.

6. Diskussion des Potentialbegriffs an Hand der Kristallwachstumstheorie.

Es erscheint an dieser Stelle angebracht, den Begriff des elektrolytischen Potentials einer Kristallelektrode einer Kritik zu unterziehen. In der Literatur finden wir in den Arbeiten, welche die Potentialeigenschaften von Einkristallen behandeln, die verschiedenartigsten Bezeichnungen für die den besonderen Begrenzungsflächen eines Kristalls zugeschriebenen Potentiale. Man spricht vom „Gleich-

[3]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 161 bis 187. 1930.

gewichtspotential", „Flächenpotential", „Eigenpotential" und anderen. Doch ist an keiner Stelle angegeben, was unter dem besprochenen Potential exakt verstanden werden soll.

Wenn wir von dem Potential einer Elektrode sprechen, meinen wir damit die Klemmenspannung, welche diese Elektrode gegenüber einer bestimmten Bezugselektrode zeigt. Klassisch thermodynamisch können wir das beispielsweise durch die HELMHOLTZsche Gleichung kennzeichnen. Dort definieren wir einen Gleichgewichtszustand mit Hilfe des Begriffes der freien Energie, die wir als Funktion der Klemmenspannung darstellen, indem wir die elektrische Arbeit ins Auge fassen, die bei der Umwandlung eines Grammoleküls aufgewandt wird. Die Klemmenspannung ist somit definiert durch den Gleichgewichtszustand der elektrolytischen Umwandlung, von der wir verlangen, dass sie reversibel und gleichförmig in beiden Richtungen durchführbar sei. D. h. also, der Begriff „Gleichgewichtspotential" ist streng genommen eine Tautologie, setzt doch die klassische Definition des Potentials bereits das Vorhandensein eines statistischen Gleichgewichts an den Grenzflächen voraus. Es ist trotzdem nicht ungerechtfertigt, den sich erst langsam einstellenden und sowohl für poly- wie einkristalline Elektroden stets gleichen Endwert als „Gleichgewichtspotential" zu bezeichnen. Können wir doch erst hier zugleich ein Gleichgewicht in strengem Sinne erwarten, weil an den zerklüfteten Kristallflächen überall der „wiederholbare Schritt" ausführbar ist. Diesem kommt bekanntlich[1]) beim Auf- und Abtragen stets derselbe Energiewert zu. Gegeben ist er durch die molekulare Gitterenergie und somit tatsächlich eine allgemeine Materialkonstante des betreffenden Metalls. Das „Gleichgewichtspotential" kommt also der Durchführung des „wiederholbaren Schrittes" zu[2]). Die Vorbedingungen für ein echtes Gleichgewicht und infolgedessen für ein definiertes stets gleiches Potential sind deshalb von vornherein gegeben an der ungeordneten Oberfläche eines Polykristalls wie an der durch Schleifen und Polieren verdorbenen wie der durch Ätzen aufgerauhten Oberfläche eines Einkristalls[3]).

Ganz anders liegen die Verhältnisse jedoch, wenn wir als Grenze des Metalls eine vollkommen ausgebildete Netzebene betrachten. Dürfen wir überhaupt, um für diese Fläche im strengen Sinne ein

[1]) Siehe W. KOSSEL, Naturw. **18**, Heft 44, Fig. 5 und 6. 1930. [2]) P. A. ANDERSON, J. Am. chem. Soc. **52**, 1000 bis 1008. 1930. [3]) M. STRAUMANIS, Z. physikal. Ch. (A) **147**, 161 bis 187. 1930.

Potential zu definieren, ein statistisches Gleichgewicht an der Grenze Metall—Elektrolyt annehmen? Tatsächlich würde bei einem Ionenaustausch dieser Fläche mit dem Elektrolyten stets ein „irregulärer Schritt" auszuführen sein. Dessen Energiewert weicht bekanntlich[1]) von jedem folgenden und auch von dem „wiederholbaren Schritt" stark ab. Wir müssen nämlich für den Einbruch in die neue, abgeschlossene Netzebene einen besonders hohen, für die Ablagerung eines Ions auf ihr einen sehr niedrigen Energiebetrag aufwenden. D. h. aber in strengem Sinne ist ein reversibles Gleichgewicht zwischen vollkommener Netzebene und Elektrolyt gar nicht vorstellbar. Zu vergleichen sind diese Potentialverhältnisse an den Elektroden mit den Konzentrationsbedingungen zwischen einer Salzlösung und dem festen Salz. Setzen wir die Existenz einer abgeschlossenen Netzebene gegenüber der Lösung voraus, so fordern wir damit eine Einstellung der Energie auf singuläre Werte. Wir können von einem „quasilabilen" Zustand des Systems sprechen. Eine kleine Verlagerung in der einen oder entgegengesetzten Richtung führt in steilem An- oder Abstieg zur Einstellung des Energiewertes, der dem „wiederholbaren Schritt" zukommt[2]). Es ist somit fraglich, ob dem Begriff „Flächenpotential" überhaupt eine strenge Bedeutung gegeben werden kann.

Sobald unvollendete Netzebenen vorliegen, wird der „wiederholbare Schritt" und damit ein eigentliches statistisches Gleichgewicht möglich. Schon das Spalten der Zink-Einkristalle in flüssiger Luft zur Blosslegung der vollkommenen Ebene kann in diesem Falle nicht befriedigen, da selbst dabei die einzelne Ebene in verschiedenen Schollen- und Treppenbildungen aufgerissen wird. Doch sind, soweit es sich wenigstens nach dem mikroskopischen Bild beurteilen lässt, die Mehrzahl der wirklich ebenen Gebiete noch gross gegenüber den Störungsstellen.

Obwohl also der Begriff eines „Flächenpotentials" für eine ideale Grenzfläche gar nicht definierbar und auf der anderen Seite eine solche ideale Grenzfläche wegen der natürlichen Kristallfehler und der Vorgänge beim Spalten nicht herstellbar ist, haben die Versuche doch ergeben, dass eine solche Einkristallspaltfläche im Anfang ihres Gebrauches einen charakteristischen von dem des Polykristalls abweichenden Potentialwert aufweist. In diesem rein praktischen Sinne

[1]) Kossel und Stransky, loc. cit. [2]) Siehe hierzu: Kossel, Leipziger Vorträge 1928. Quantentheorie und Chemie, S. 27, Fig. 7. Verlag Hirzel.

könnte also der Ausdruck „Flächenpotential" allenfalls gebraucht werden.

Es ist daher erstrebenswert, ein möglichst sauberes Bild von dem zeitlichen Verlauf der den einzelnen Kristallflächen zukommenden Anfangspotentiale zu erhalten. Das wäre jedoch nur zu erreichen, wenn es gelänge, das Material in noch höherem Grade der Reinheit zu erhalten, als es bis jetzt der Fall ist. Denn wie die Ätzversuche von STRAUMANIS[1]) beweisen, geben die winzigen Spuren von Verunreinigungen im Metall Anlass zur Bildung von Lokalelementchen, welche die gesuchten Eigenschaften einer vollkommenen Kristallfläche verwischen. Eine Charakteristik des zeitlichen Verlaufs vom Anfangspotential der Prismenflächen des Zinks lässt sich solange nicht geben, als es nicht gelingt, durch direktes Wachstum, also ohne für den molekularen Aufbau radikale Mittel wie Feilen, Polieren und Ätzen, vollkommene Flächen zu erhalten. Nach dem üblichen Verfahren der Herstellung der Kristalle aus der Schmelze wird dies kaum möglich sein. Man müsste zu dem Zwecke versuchen, die gewünschten Flächen auf eine andere Weise, vielleicht aus dem Metalldampf oder auf elektrolytischem Wege herzustellen.

Schon A. ANDERSON[2]), der unter sehr sauberen Versuchsbedingungen das Gleichgewichtspotential der Hauptspaltebene des Zinks untersucht hat, kommt zu der Ansicht, dass die Bestimmungen des Gleichgewichtspotentials, wie STRAUMANIS und er selbst sie ausgeführt haben, nicht ein „Eigenpotential" einer bestimmten Kristallfläche charakterisierten, sondern dass dies allein aus dem Anfangspotential zu erkennen sein sollte.

Über die Anfangspotentiale, die ANDERSON unmittelbar nach dem Eintauchen einer ungeätzten Spaltebene in den Elektrolyten beobachtet, stellt er in Übereinstimmung mit meinen oben geschilderten Messungen fest, dass sie stets niedriger lagen als das Gleichgewichtspotential, und langsam, um so langsamer, je verdünnter der Elektrolyt war, anstiegen, bis der Gleichgewichtswert erreicht wurde. ANDERSON kündigt genauere Messungen über die Anfangspotentiale an und sagt schon jetzt, dass dieses Potential einer ungeätzten (0 0 0 1)-Ebene in Kontakt mit einem 0·02 mol. Zinkchloridelektrolyten in einer Stickstoffatmosphäre innerhalb weniger Millivolt und innerhalb 10% der Differenz zwischen Anfangs- und Gleichgewichtspotential reproduzierbar sei. Das deckt sich ganz mit den von mir erzielten Ergebnissen, obgleich diese nicht einmal in einer inaktiven Atmosphäre (Stickstoff) erhalten wurden, wie ANDERSON sie bereits angewandt hat.

D. Elektrolytische Wachstumsversuche an Zink-Einkristallen.

1. Wachstumsbedingungen und Vorversuche.

In Verfolg der Untersuchungen über das elektrolytische Verhalten der Zink-Einkristalle war es neben den Untersuchungen über den Abbau einer fertigen Fläche die Aufgabe, einmal festzustellen, wie auf elektrolytischem Wege der Aufbau auf einen schon fertigen Kristall und insbesondere auf seine vollkommene Spaltfläche von-

[1]) STRAUMANIS, loc. cit. [2]) A. ANDERSON, loc. cit.

statten geht. Ausserdem interessiert natürlich die Frage, ob es auf elektrolytischem Wege überhaupt möglich ist, am Metall die charakteristischen Kristallflächen auszubilden[1]).

Man sollte annehmen, dass ein Einkristall irgendeines Metalls, der als Kathode in einer Lösung eines seiner Salze der Elektrolyse unterworfen wird, die sich auf ihm entladenden gleichnamigen Metallionen in derselben Orientierung anbaut, die er selbst inne hat, also die Eigenschaft als Einkristall beibehält. Es war nun meine Absicht, festzustellen, ob es gelänge, eine Einkristallspaltebene parallel zu sich selbst auf elektrolytischem Wege wachsen zu lassen.

Fig. 10. Zinkschwammbildung in neutralem Elektrolyten.

Es liegen mehrere neuere Arbeiten vor, die sich mit dem elektrolytischen Fortführen von Metallelektroden und mit der Orientierung der elektrolytisch abgeschiedenen Niederschläge auf ihrer Unterlage beschäftigen. Alle diese Arbeiten benutzen als Elektroden polykristallines Material.

So hat sich z. B. H. Högel[2]) unter eingehender Berücksichtigung der Stromverhältnisse und der Zusammensetzung des Elektrolyten mit der Elektrolyse des Zinks, die hier natürlich hauptsächlich interessiert, beschäftigt.

Es wurden nun auch von mir bei meinen Untersuchungen an den Zink-Einkristallen die verschiedensten Elektrolytzusammensetzungen und Badspannungen angewandt. Arbeitet man in neutraler Zinksalzlösung, so gelingt es nicht, den Einkristall in seiner Orientierung weiterwachsen zu lassen. Wohl wird bei Beginn des Versuchs das Zink gut kristallin abgeschieden, aber in ganz regelloser Anordnung. Irgendeine systemvolle Ablagerung der Zinkionen auf dem Einkristall ist nicht zu erkennen. Lässt man den Versuch längere Zeit im Gange, so bekommt man die bekannten dendritischen Auswüchse, und in den Vertiefungen zwischen solchen Auswüchsen fängt bald die Schwammbildung an. Einen solchen Einkristall, der etwa 10 Stunden in 1 norm. Zinksulfatlösung der elektrolytischen Zinkabscheidung unterworfen wurde, zeigt die Fig. 10 in dreifacher Vergrösserung. Man kann deutlich die entstandenen Auswüchse mit dem dazwischen hervorwachsenden Zinkschwamm (auf dem Bilde rechts) erkennen.

Nun lassen sich diese Auswüchse bei der Elektrolyse und die Schwammbildung durch entsprechende Elektrolytzusätze bzw. Einhaltung von Strom- und Temperaturbedingungen wenigstens bis zu einem gewissen Grade vermeiden. Man besitzt hier

[1]) Siehe S. 181. [2]) H. Högel, Diss., Aachen: Beiträge zur Kenntnis der Grundlagen für die technische Zinkelektrolyse unter Berücksichtigung der Stromverhältnisse und der Zusammensetzung des Elektrolyten.

wegen des grossen technischen Interesses dieser Aufgabe brauchbare praktische Vorschriften, ohne bereits eine allgemein anerkannte theoretische Deutung ihrer Wirksamkeit zu besitzen. So haben sich als geeignete Elektrolytzusätze für eine günstige und vor allem nicht dendritische Abscheidung besonders hochmolekulare Stoffe, sowohl organischen wie anorganischen Aufbaues erwiesen.

Ein derartiges Rezept mit organischem Zusatz geben F. Foerster und K. Klemm[1]) an. Sie benutzen als Elektrolytzusatz *m*-Kresolsulfonsäure sowohl in schwefelsaurer wie auch in ammoniakalischer Lösung. Ferner beschreiben sie eingehend, dass es ihnen gelungen ist, Zinn und Cadmium in der Form der grobkristallinen Unterlage fortzuführen, und geben kurz an, dass dies, wenn auch in beschränktem Masse, für Zink, Thallium und Blei möglich sei.

Ich habe nun versucht, die Ergebnisse von F. Foerster und K. Klemm[1]) auf die Zink-Einkristalle zu übertragen. Die Einkristalle wurden in einem Bad der Elektrolyse unterworfen, welches in genau dem Verhältnis zusammengesetzt war, wie es Foerster und Klemm angeben. Die Form des Elektrolysiergefässes wird schematisch in Fig. 11 wiedergegeben. Die beiden polykristallinen Anoden „*A*" sind aus reinstem Merck-Zink, also aus dem gleichen Material wie die Einkristalle selbst hergestellt und stecken in kleinen Tonzylindern, um das eigentliche Bad von dem Anodenschlamm freizuhalten. Der Rührer machte je nach Versuch 200 bis 3000 Umdrehungen in der Minute. Besonders bei den später angewandten sauren Bädern musste heftig gerührt werden, um ein Haftenbleiben der Wasserstoffbläschen zu unterbinden.

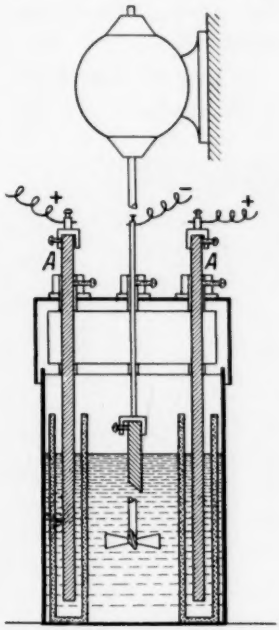


Fig. 11. Elektrolysierzelle für die Zink-Einkristalle.

Trotz der günstigen Ergebnisse, die Foerster und Klemm an den grobkristallinen Metallblechen erzielen konnten, war es unmöglich, mit dem von ihnen erprobten Bad wirkliche Zink-Einkristalle zum befriedigenden Fortwachsen zu bringen. Es schien mir daher zweckmässig, andere Elektrolytzusätze, welche die Zinkabscheidung günstig beeinflussen, in Anwendung zu bringen.

Viel bewährt hat sich der Zusatz von Borsäure.

[1]) F. Foerster und K. Klemm, Z. Elektrochem. **35**, 409 bis 426. 1929.

So gibt PFANHAUSER[1]) ein ganz einfaches Zink-Borsäurebad von folgender Zusammensetzung an:

1 l Wasser,
50 g Ammoniumsulfat,
150 g Zinksulfat,
10 g Borsäure.

Ein ähnliches Bad empfiehlt H. BABLICK[2]); es stammt von H. PAWECK und enthält:

15% Zinksulfat,
5% Ammoniumsulfat,
1% Borsäure.

Als günstigste Stromdichte bei 100% Ausbeute wird angegeben 1 Amp./dem² und 2·5 Volt.

Einige Vorversuche mit dem PFANHAUSERschen Bad[1]) ergaben befriedigende und erfolgversprechende Ergebnisse. Es zeigte sich, dass das Auswachsen an besonders begünstigten Stellen des Kristalls unterbunden werden konnte. Der elektrolytische Zinkübergang auf dem Metall behielt überall die gleiche Dicke und zeigte nicht die geringsten Verästelungen (Fig. 12a). Aber das Kristallgefüge des Niederschlags selbst war viel feinkörniger geworden. Die kleinen Kriställchen setzten sich völlig wahllos auf den planen Spaltflächen des Einkristalls wie auch auf den durch den Guss bedingten Grenzflächen ab.

a b

Fig. 12. Form der Zinkabscheidung in borsäurehaltigem Elektrolyten. a) Bei kurzer Elektrolyse keine Schwammbildung. b) Bei längerer Elektrolyse Wasserstoffblasen und Schwamm.

Bei längerer Dauer der Elektrolyse im Borsäure-Zinksulfatelektrolyten zeigt sich jedoch auch die Schwammbildung. Es bilden sich nämlich, da die Lösung durch den Zusatz der Borsäure sauer geworden ist, bei längerer Elektrolyse Wasserstoffbläschen an dem Kristall. Gleichzeitig wird durch die gebildeten und in der Lösung verbliebenen

[1]) PFANHAUSER, Die elektrolytischen Metallniederschläge. 1924. [2]) H. BABLICK, Grundlagen des Verzinkens. Julius Springer, Berlin 1930.

OH-Ionen der Elektrolyt in der Nähe der Bläschen basisch, zum mindesten jedoch neutral, und das Zink fällt schwammig aus (Fig. 12b).

Ich habe nun eine grosse Zahl (etwa 75) Zink-Einkristalle in ähnlich zusammengesetzten Borsäurebädern elektrolysiert. Ausgegangen bin ich von der oben angegebenen PFANHAUSERschen Badzusammensetzung. Variiert wurde bei den Versuchen die Badspannung, die Stromdichte, die Temperatur und der Gehalt des Elektrolyten an Borsäure und Ammoniumsulfat, das stets als Leitsalz diente. In den vorhergehenden Versuchen mit dem Kresolsulfonsäurebad hatte ich mir die von FOERSTER und KLEMM nach ihren Erfahrungen als günstigst bezeichneten Stromdichten zunutze gemacht. Man könnte nun einwenden, dass die angewandten Stromstärken pro Quadratzentimeter des Kristalls vielleicht gerade für das orientierte Fortwachsen der Einkristallflächen ungünstig gewesen seien.

2. Das orientierte Wachstum des Zinks im Borsäure-Zinksulfat-Elektrolyten.

Bei Kochsalz-Einkristallen hat bekanntlich NEUHAUS[1]) ein gutes Fortwachsen der Kristallflächen mit einer Geschwindigkeit in der Grössenordnung von einer Molekularschicht pro Sekunde erreichen können. Es wäre erstrebenswert gewesen, dieselben kleinen Geschwindigkeiten bei einer günstigen Metallabscheidung zu erreichen.

Wie gross muss nun die Stromstärke sein, die in jeder Sekunde des laufenden Versuchs auf einer Fläche von 1 cm² Zink eine einzige Molekularschicht abscheidet bzw. ablöst?

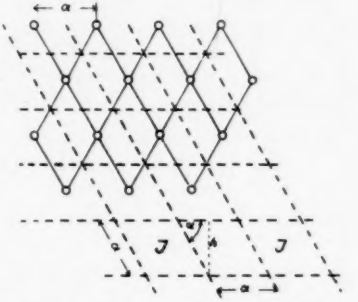


Fig. 13. (0001)-Gitter des Zinks.

Das Zink kristallisiert nach dem hexagonalen System. Die Ebene der (0001)-Fläche zeigt Fig. 13. Deren bekanntes Dreiecksnetz lässt sich vollständig mit den gestrichelt angegebenen Parallelogrammen bedecken, von denen jedes 1 Zinkatom enthält. Ihre Seite ist

$$d = 2{\cdot}670 \cdot 10^{-8}\ \text{cm},$$

ihre Fläche

$$J = a \cdot h,$$
$$a \cdot a \cdot \sin a,$$
$$2{\cdot}67 \cdot 10^{-8} \cdot 2{\cdot}67 \cdot 10^{-8} \cdot 0{\cdot}866\ \text{cm}^2,$$
$$6{\cdot}17 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2.$$

[1]) NEUHAUS, Z. Krist. 68, 15 bis 81. 1928.

Einer Kristalloberfläche von $1 \cdot 10^{-2}$ cm² entsprechen $(4 \cdot 10^6)^2 J$. Die enthalten aber $(4 \cdot 10^6)^2$ Zinkatome. Da 1 Zinkion zwei Ladungen trägt, so ergeben sich für $1 \cdot 10^{-2}$ cm² Fläche

$$(4 \cdot 10^6)^2 \cdot 2 \text{ Coul.} = 16 \cdot 10^{12} \cdot 2 \text{ Coul.} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Amp./sec.}$$

Soll also in 1 Sekunde eine Molekularschicht aufgebaut oder abgetragen werden, so muss an eine Einkristallfläche von 1 mm² Querschnitt ein Strom von $5 \cdot 10^{-6}$ Amp. gelegt werden, d. h. es müsste mit 0·0005 Amp./cm² gearbeitet werden.

Wenn jedoch, wie wir es tun, eine gute Abscheidung in kristalliner Form gefordert wird, so ist das nach aller bisherigen Erfahrung unmöglich. Denn die Metalle haben nun einmal die unangenehme Eigenschaft, dass sie bei der Elektrolyse unterhalb einer ganz bestimmten Stromdichte stets in schwammiger Form ausfallen. Dieser amorphe Metallschwamm, dessen Konstitution man noch nicht einmal genau kennt, ist natürlich für die gewünschten Untersuchungen völlig unbrauchbar, und man ist gezwungen, mit grösseren Geschwindigkeiten in der Metallabscheidung zu arbeiten, um wirklich kristallinen Aufbau zu bekommen.

Ich habe trotzdem noch einmal versucht, das Zink im Borsäurebad bei ganz geringen Stromdichten zu elektrolysieren, so dass die Grössenordnung von einer Molekularschicht pro Sekunde in der Abscheidung noch unterschritten wurde. Systematisch wurde in den Versuchen bei anfänglich gleichbleibendem Prozentgehalt an Borsäure die Stromstärke pro Quadratzentimeter des Kristalls von der Grössenordnung des sekundenweisen Gitterschichtenbaues ausgehend gesteigert.

Auf diese Weise ergaben sich die günstigsten Stromwerte für einkristallines Fortwachsen. Alsdann wurde bei diesen optimalen Stromwerten der Borsäuregehalt variiert und so das Gebiet der besten Abscheidungsform im Borsäurebad vollkommen eingegrenzt. Zu den ersten systematischen Versuchen wurden ungeätzte Zink-Einkristalle benutzt, welche sicher eine saubere Oberfläche hatten, da sie erst unmittelbar vor dem Versuch aus der Schmelzpuppe herausgenommen wurden, in der sie, wie im Anfang der Arbeit beschrieben wurde, nach dem BRIDGMAN-Verfahren entstanden. Die Glasrohre sind bekanntlich evakuiert und zudem noch stundenlang ausgeglüht, so dass in ihnen eine Oxydation oder irgendein anderer chemischer Angriff auf die Oberfläche der Einkristalle ausgeschlossen erscheint. Die frisch von den Puppen befreiten Kristalle wurden sofort gespalten und unmittelbar anschliessend elektrolysiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Wachstumsform wurde durch Anwendung von vier verschiedenen Badtemperaturen nämlich 0°, 20°, 40° und 70° geprüft. Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass die Elektrolytbäder jeweils in einen Thermostaten eingebaut wurden.

Was die Form der elektrolytischen Abscheidung anbetrifft, so muss gesagt werden, dass es auch bei dem Borsäurebad unmöglich war, abgesehen von einem noch nicht reproduzierbaren Versuchsergebnis, eine Einkristallspaltfläche als solche plan fortwachsen zu lassen. Das Zink setzte sich sehr feinkörnig auf der gesamten vom Elektrolyten benetzten Oberfläche, also sowohl auf den Spaltflächen wie auch auf den sonstigen durch die Art der Herstellung bedingten Begrenzungsflächen der Einkristalle in vollkommen gleicher Form ab. Es war jedoch bei den in Tabelle 2 als „gut kristallin mit $E-K$-Reflex" angegebenen Abscheidungen deutlich und eindeutig zu zeigen, dass jedes einzelne Korn des Niederschlags in der vorgegebenen Orientierung des Einkristalls gewachsen war. Bekanntlich haben die Metall-Einkristalle ein ganz eigenartiges, am einzelnen Individuum mit Bezug auf die Orientierung verschieden starkes Reflexionsvermögen, welches bei Verwendung von parallelem Licht ganz besonders ausgeprägt ist. Ein entsprechendes in den verschiedenen Kristallrichtungen verschieden stark ausgebildetes Reflexionsvermögen zeigen auch die elektrolytischen, kristallinen Niederschläge auf den Einkristallen, und es liess sich leicht mit Hilfe eines Goniometers nachweisen, dass das plötzliche Aufleuchten einer ganzen Kristallzone alle 60° eintrat in vollkommener Übereinstimmung mit dem Kristallbau des hexagonalen Zinks. Die Bilder zeigen, wie scharf die Reflexgrenze, die je einer der sechs Kanten zwischen den Prismenflächen des Zink-Einkristalls entspricht, ausgeprägt ist (Fig. 14 und 15).

Wie die Tabelle 2 zeigt, verschiebt sich das Gebiet der guten und gut haftenden kristallinen Abscheidung[1]) bei steigender Temperatur nach grösseren Aufbaugeschwindigkeiten hin. Auch rücken obere und untere Grenze der günstigsten Abscheidungsform mit steigender Temperatur immer mehr zusammen, so dass bei 70° dieses Intervall bereits gleich Null geworden ist. Bei 0° beträgt das Intervall der günstigsten Abscheidung 1 bis 20 Molekularschichten pro Sekunde, bei 20° sind es 15 bis 40 Molekularschichten in der Sekunde,

[1]) Zwischen Schwammbildung bei zu niedriger, Dendritenbildung bei zu hoher Stromdichte.

Tabelle 2.

Nr.	Borsäure Liter	Mol.-Schicht sec	I/cm²	Q/cm²	Abscheidungsform	Oberfläche	Temp. °C
1	gesättigt	0·3	$1{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$	0·002	schwarzer Hauch	ungeätzt	0
2	„	6	$0{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$	0·033	krist. *EK*-Reflex	„	0
3	„	17	$0{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$	0·100	krist. *EK*-Reflex	„	0
4	„	19	$0{\cdot}95 \cdot 10^{-2}$	0·057	krist. *EK*-Reflex n. 0·04 schlecht haft. Warzen	„	0
5	„	25	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$	0·050	krist. n. 0·04 Warzen	„	0
6	„	38	$1{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$	0·115	krist. n. 0·06 Warzen	„	0
7	„	40	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·240	krist. Warzen	„	0
8	„	100	$5{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·150	krist. bröckelig dendritisch	„	0
9	10 g	0·5	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-4}$	0·024	Schwamm	„	20
10	10 g	1·2	$6{\cdot}00 \cdot 10^{-4}$	0·013	Schwamm	„	20
11	10 g	14	$0{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	0·056	krist. n. 0·02 Schwamm	„	20
12	10 g	20	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·020	krist. *EK*-Reflex Schwammspuren	„	20
13	10 g	28	$1{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$	0·035	krist. *EK*-Reflex ger. Schwammspuren	„	20
14	10 g	28	$1{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$	0·070	krist. *EK*-Reflex n. 0·04 Schwamm	„	20
15	10 g	40	$2{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·020	krist. *EK*-Reflex	„	20
16	10 g	300	0·15	0·450	Dendriten und Schwamm	„	20
17	5 g	20	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0.020	krist. n. 0·01 Schwamm	„	20
18	5 g	50	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-2}$	0·025	Schwamm Nr. 15 nicht	„	20
19	15 g	36	$1{\cdot}80 \cdot 10^{-2}$	0·036	krist. *EK*-Reflex	„	20
20	gesättigt	25	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$	0·190	sehr gut krist. *EK*-Reflex	„	20
21	„	8	$0{\cdot}40 \cdot 10^{-2}$	0·052	Schwamm	geätzt	20
22	„	12	$0{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$	0·037	krist. *EK*-Reflex	„	20
23	„	25	$1{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$	0·0004	krist. Anfänge	„	20
24	„	32	$1{\cdot}60 \cdot 10^{-2}$	0·004	krist. *EK*-Reflex	„	20
25	„	34	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	0·420	krist. *EK*-Reflex n. 0·25 Schwamm	„	20
26	„	50	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-2}$	0·002	krist. *EK*-Reflex	„	20
27	„	80	$4{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·004	krist. *EK*-Reflex Dendritenanfänge	„	20
28	„	18	$0{\cdot}90 \cdot 10^{-2}$	0·054	krist. n. 0·04 schwarz	ungeätzt	40
29	„	20	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0·060	krist. dann schwarz	„	40
30	„	34	$1{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	0·100	krist.	„	40
31	„	14	$0{\cdot}70 \cdot 10^{-2}$	0·050	schwarz	„	70
32	„	20	$1{\cdot}00 \cdot 10^{-2}$	0 037	schwarz	„	70
33	„	26	$1{\cdot}30 \cdot 10^{-2}$	0·107	schwarz	„	70
34	„	50	$2{\cdot}50 \cdot 10^{-2}$	0·300	krist. Dendriten	„	70

In der Tabelle 2 bedeuten: I/cm² die Stromdichte, gemessen in Ampere; Q/cm² die Strommenge, gemessen in Amperestunden.

bei 40° 30 bis 40, und bei 70° ist eine kristalline Abscheidung nur bei mindestens 50 Molekularschichten pro Sekunde zu erreichen. Doch ist die Stromdichte bei 50 Molekularschichten schon so gross, dass bei sämtlichen Temperaturen für diese Aufbaugeschwindigkeit keine

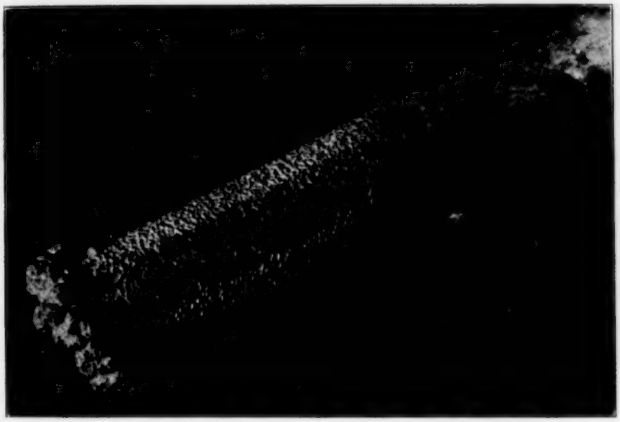


Fig. 15.

Fig. 14.

Fig. 14 und 15. Einkristallreflexe an elektrolytischem Zinkniederschlag (Prismenflächen).

gleichmässig über den ganzen Kristall verteilte Abscheidung mehr gewährleistet ist. Es tritt sofort Dendritenbildung ein.

Gute geordnete kristalline Fortführung der einkristallinen Unterlage wurde also nur erreicht bei einer Badtemperatur von 20° und befriedigend auch bei einer solchen von 0°. Bei der Temperatur von 0° trat als besonders günstiges Moment hervor, dass die Möglichkeit

der Schwammbildung für ein sehr grosses Stromdichteintervall ausgeschaltet ist. Die günstigste Abscheidungsform lag also bei 20° und wurde deshalb genauer hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Badzusammensetzung und der Elektrodenoberfläche untersucht. Es muss hier jedoch gesagt werden, dass bei einer weiteren Untersuchung gerade des Temperaturgebiets zwischen 0° und 20° C sicherlich das Optimum der von mir gefundenen kristallinen und geordneten Fortführung des Zink-Einkristalls noch genauer festgelegt werden könnte. Würde man dieses Temperaturgebiet mit den verschiedensten Stromdichten innerhalb der von mir schon herausgefundenen oberen und unteren Grenzen in der Molekularschichtengeschwindigkeit von Grad zu Grad untersuchen, so wäre wahrscheinlich eine noch bessere einkristalline Fortführung des Zinks möglich. Eine Verbesserung durch Veränderung der Borsäurekonzentration halte ich nicht mehr für möglich, da sich in allen Temperaturgebieten zwischen 0 und 70° die an Borsäure gesättigte Lösung stets als die günstigste erwies.

Tabelle 3.

Die optimalen Abscheidungsbedingungen für orientiertes Wachstum der Zink-Einkristalle im Elektrolyten.

Temp. °C	Borsäure Liter	I/cm² (10^{-2} Amp.)	Q/cm² (Amp.-Std.)	Mol.-Schicht sec
0	gesättigt	0·28—0·95	0·033	6—17
20	5 g	1·00	0·010	20
20	10 g	0·70—2·00	0·020	14—40
20	15 g	1·80	0·036	36
20	gesättigt	0·60—1·70	0·037—0·2	12—34

Wie die Tabelle 3 zeigt, welche die günstigsten Daten für die einkristalline Fortführung enthält, wurden für die an Borsäure gesättigten Bäder stets die besten Abscheidungsformen erreicht. Sinkt der Borsäuregehalt, so nimmt das Intervall der günstigsten Abscheidung und auch die höchstmögliche kristallin abgeschiedene Niederschlagsmenge des elektrolysierten Zinks sehr schnell ab (siehe die Kristalle Nr. 17 und 18 in Tabelle 2). Arbeitet man bei 0° C, so liegt die untere Grenze der kristallinen Abscheidung bei mindestens $0{\cdot}28 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm² und einer Niederschlagsmenge, die 0·033 Ah/cm² entspricht. Die obere Grenze liegt bei $0{\cdot}85 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm² und mindestens 0·1 Ah/cm². Es war also bei einer Badtemperatur von 0° mit einer gesättigten Borsäure-Zinksulfatlösung möglich, den Zink-

Einkristall als solchen mit einer Geschwindigkeit von der Grössenordnung einer einzigen Molekularschicht in der Sekunde weiterwachsen zu lassen. Bei allen anderen höher liegenden Temperaturen erwies sich eine so kleine Aufbaugeschwindigkeit als unmöglich. Indessen stellt eine so langsame Abscheidung nicht das Optimum der kristallinen Fortführung dar. Dieses liegt vielmehr bei einer Temperatur von 20° C und entsprechend grösseren Geschwindigkeiten. Enthält das Bad bei 20° C 10 g Borsäure im Liter, so erhält man die günstigste Abscheidung für mindestens 0·03 Ah/cm² bei $1{\cdot}4 \cdot 10^{-2}$ bis $2{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm². Geht man hinunter auf $0{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm², so tritt schon nach 0·02 Ah/cm² Schwammbildung auf. Bei 20° und 5 g Borsäure im Liter ist bei $1{\cdot}0 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm² nur bis höchstens 0·01 Ah/cm² gute Fortführung des Einkristalls zu erhalten, bei $2{\cdot}5 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm² tritt schon von Anfang an reine Schwammbildung auf. Bei 15 g Borsäure im Liter und 20° C ist bei $1{\cdot}8 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm² mindestens für 0·036 Ah/cm² das einkristalline Fortwachsen sichergestellt. Sättigt man bei derselben Temperatur den Elektrolyten völlig mit Borsäure, so ist bei $1{\cdot}25 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm² bis mindestens 0·19 Ah/cm² die Abscheidung noch tadellos in Fortführung der einkristallinen Unterlage. Alle bis jetzt angeführten Werte galten für Zink-Einkristalle, deren Oberfläche ungeätzt war. Bei den mit verdünnter Salz- wie Schwefelsäure angeätzten Kristallen gelten jedoch, wie die Versuche zeigten, genau dieselben Werte. Es wurde z. B. auch dort bei 20° Badtemperatur und an Borsäure gesättigten Elektrolyten bei einem Strom von $1{\cdot}7 \cdot 10^{-2}$ Amp./cm² mindestens bis 0·2 Ah/cm² eine gute orientierte Fortführung festgestellt. Bei höheren Badtemperaturen, wie die bei 40° und 70° C ausgeführten Versuche ergaben, war eine befriedigende kristalline Fortfühung des Zink-Einkristalls nicht mehr zu erreichen.

Es ist noch zu sagen, dass bei einem einzigen Kristall, dessen Hauptspaltebene fast senkrecht auf der Gussachse stand, die kristalline Fortführung nicht in der üblichen kristalliten Art auftrat, sondern dieser Kristall wuchs genau in seinen Kristallrichtungen aus, verlor seine durch die Herstellung bedingte Form und bildete die sechs Prismenflächen des Zinks deutlich aus. Es war dieses der in Tabelle 2 als Nr. 20 bezeichnete Kristall (Fig. 16 und 17). Trotz zahlreicher Versuche unter möglichst gleich eingestellten Bedingungen mit Kristallen, deren Hauptspaltebenen auch um nahezu 90° gegen die Gussachse geneigt waren, gelang es leider nicht, diese erstrebenswerte

Wachstumsform nochmals zu erhalten. Doch beweist dieser Fall, dass es auf elektrolytischem Wege möglich ist, nicht nur geordnete Kristallite auf der einkristallinen Zinkunterlage anzubauen, sondern auch ein Fortwachsen der Kristallflächen des Zinks als solche zu erreichen. Somit würden weitere genauere Untersuchungen mit dem Zink-Borsäureelektrolyten, wie sie weiter oben schon angedeutet wurden, sicherlich in diesem Sinne erfolgbringend sein können.

Es wurde bereits erwähnt, dass die Orientierung des elektrolytischen Zinkniederschlags mit Hilfe eines Goniometers nachgemessen werden konnte. Auf dieselbe Weise wurde nun die Orientierung des Niederschlags mit der der Unterlage verglichen. Die Winkelmessungen an zwei Kristallen seien hier als Beispiel angegeben. Die Hauptspaltebene des ersteren war nur um 3° gegen die Gussachse geneigt; er zeigte deshalb auf dem Goniometer nur zwei Reflexe, und zwar lagen diese für die Basisebene geltenden am Grundkristall bei 140° und 300°, am Niederschlag bei 142° und 293°. Innerhalb der Messgenauigkeit, die bei dem feinkörnigen Niederschlag nur ein Ablesen auf $+2°$ oder $-2°$ genau gestattete, stimmen Kristallorientierung von Unterlage und Niederschlag gut überein. Ein anderer der gemessenen Kristalle bildete einen Winkel von 75° zwischen Hauptspaltebene und Gussachse. Die Winkeldaten für den Kristall und

Fig. 16.

Fig. 17.

Fig. 16 und 17. Prismenflächen an Zink-Einkristall. Elektrolytisch gewachsen.

für den Niederschlag ergaben gleichfalls Übereinstimmung innerhalb der zu fordernden Grenzen. Es wurden an ihm gemessen:

Kristall:	25°	83°	140°	—	255°	328°
Niederschlag:	22°	87°	139°	194°	249°	330°

Eine noch genauere Feststellung der Lage der Kristallflächen liess sich an dem einzigen erhaltenen Facettenkristall, der die Prismenflächen des Zinks deutlich herausgebildet hatte (Fig. 16 und 17), besonders sauber durchführen. Die Unterlage wurde an dem einen vom elektrolytischen Niederschlag freien Ende mit Chromsäure angeätzt. Es ergaben sich als Daten für

die Unterlage	den Niederschlag
250—257°	255°
190—200°	195°
Reflex nicht erkennbar	135°
75°	74°
22°	15°
312°	315°

E. Strommessungen an Zink-Einkristallen mit Hilfe einer Elektrometeranordnung.

1. Ziel und Aufbau der Strommessungen an den Kapillarelementen.

Die Potentialmessungen, wie sie im vorhergehenden[1]) geschildert sind, ergaben ein charakteristisches Verhalten der Hauptspaltfläche des Zinks. Doch klären sie den Vorgang, wie er sich beim Eintauchen eines Kristalls in eine durch einen äusseren Strom- bzw. Messkreis geschlossene Elektrolysierzelle abspielt, insbesondere den Abbau der so arbeitenden Kristallelektrode nicht. Aus diesem Grunde wurden die im folgenden beschriebenen Strommessungen ausgeführt, die über etwaige Unterschiede im Stromverlauf an Ein- und Polykristallelektroden ein Bild geben sollten.

Die Spaltflächen der von mir hergestellten Zink-Einkristalle hatten Grössen bis zu 5 cm². Es scheint also, als sei es ein leichtes, wenn man in Hinsicht auf die schön spiegelnde, dem Auge als ideale Ebene erscheinende Zinkspaltebene an einen regelmässigen elektrolytischen Abbau solcher Flächen denkt, ein etwa vorhandenes charakteristisches Verhalten gegenüber einer ungeordneten Oberfläche festzustellen. Betrachtet man jedoch eine solche spiegelnde Spaltfläche unter dem Mikroskop in starker Vergrösserung, so erfährt man, dass

[1]) Siehe Abschn. C dieser Arbeit.

von einer idealen ebenen Fläche nicht die Rede sein kann. Das ganze Gesichtsfeld enthält unregelmässige Scharen paralleler Ebenen, die treppenförmig übereinander angeordnet sind. Auch wird die Spaltfläche, wie dies schon in dem Abschn. B über die Eigenschaften der Zink-Einkristalle gezeigt wurde, von den Spurlinien der anderen Kristallebenen durchzogen[1]). Trotz aller dieser Störungen im ebenen Charakter der Gesamtspaltfläche lassen sich doch oft bis zu 2 mm[2] grosse Flächenstücke finden, die auch bei mehrhundertfacher Vergrösserung nicht den geringsten Fehler und keine Unebenheit erkennen lassen.

Es war demnach nicht ratsam, mit einer Gesamtspaltfläche zu arbeiten, bei der sich die einzelnen Aktionen beim Abbau der verschieden gelagerten Zinkionen überlagern mussten, vielmehr wurde versucht, nur möglichst kleine Flächenstücke für die Untersuchungen heranzuziehen. So wurde es möglich, sich zunächst auf Flächenstücke zu beschränken, die wenigstens noch unter dem Mikroskop plan und nicht unterbrochen erschienen.

Zu diesem Zweck wurde das ganze Elektrolysiergefäss reduziert auf eine Kapillare, in deren rückläufig erweitertem Halse die Anode steckte, und die auf die Zink-Einkristallkathode bzw. -anode sehr sorgfältig aufgesetzt wurde. Ein solches Mikro-Kapillarelement kann natürlich nur winzige Stromstärken liefern[2]). Zur Messung derselben wurde ein empfindliches Einfadenelektrometer benutzt, das nur geringe Trägheit besitzt. Mit dessen Hilfe gelingt es, je nach der angewandten Schaltung, sowohl die winzigen Ströme des Kapillarelements wie auch direkt das Potential der einzelnen Elektroden gegen Erde zu messen.

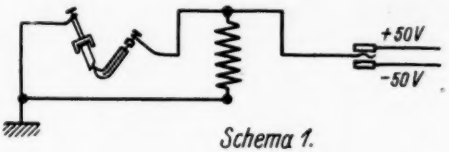
Bei der Messung der geringen Stromintensitäten wurde der Strom über einen hohen Widerstand von $6 \cdot 10^4\ \Omega$ geleitet, wobei die an seinen Enden auftretende Spannungsdifferenz gegen Erde am Elektrometer abgelesen werden konnte (Fig. 18, Schema 1). Bei einer Empfindlichkeit des Elektrometers von beispielsweise $^1/_{100}$ Volt pro Skalenteil war es auf diese Weise möglich, Stromänderungen bis herab zu $0{\cdot}17 \cdot 10^{-6}$ Amp. nachzuweisen.

Bei direkten Spannungsmessungen an den Elektroden wurde das zu messende Potential der betreffenden Elektrode direkt an den Elektrometerfaden gelegt, während das ganze System über die andere Elektrode geerdet war (Fig. 18, Schema 2). Zur Eichung des Elektrometers benutzte ich als Stromquelle einen Akkumulator in Potentiometerschaltung.

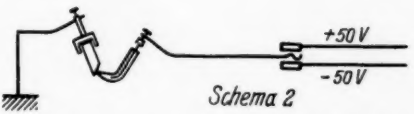
[1]) Fig. 2, S. 166. [2]) Ursprünglich war beabsichtigt, dieselben mit einer Röhrenverstärkeranordnung sichtbar zu machen. Doch auf Grund der Ausführungen von R. Jaeger und A. Kussmann (Physikal. Z. 28, 645. 1927) wurde davon Abstand genommen.

Bestand nun auf diese Weise wirklich die Möglichkeit, die bei den kapillaren Mikrozellen im Sinne der in der Einleitung ausgeführten Gedankengänge zu erwartenden Ströme bzw. Stromänderungen sicher nachzuweisen?

Nach den in Abschn. D, 2 (S. 181) ausgeführten Berechnungen würde bei Ablösen einer einzigen Molekularschicht von 1 mm² Flächengrösse in der Sekunde ein Strom von $5 \cdot 10^{-6}$ Amp. frei werden. Nun hatten aber die engsten von mir angewandten Kapillaren einen Querschnitt von $3 \cdot 10^{-3}$ bis $1 \cdot 10^{-2}$ mm². Angenommen, die auf der Zink-Einkristallspaltfläche von den Kapillaren benetzte Fläche habe eine Grösse von $1 \cdot 10^{-2}$ mm². Dann würde also bei Ablösen einer Gitterebene während 1 Sekunde innerhalb dieses Bereichs ein Strom von $5 \cdot 10^{-8}$ Amp. auftreten. Rechne ich nun mit einer maximalen Empfindlichkeit des Elektrometers von $^1/_{1000}$ Volt pro Skalenteil, so würde es bei Einschaltung eines Widerstands von $6 \cdot 10^4\ \Omega$ nur gelingen, noch Stromänderungen von $0{\cdot}17 \cdot 10^{-7}$ Amp. nachzuweisen. Dabei muss ausserdem noch in Betracht gezogen werden, dass bei einer so empfindlichen Ein-



Schema 1.



Schema 2

Fig. 18. Elektrometerschaltung am Kapillarelement.

stellung des Elektrometerfadens der Einfluss der Brownschen Wärmebewegung schon in die Grössenordnung des angegebenen Messbereichs hineinreicht.

Eine einwandfreie Messung garantiert das Einfadenelektrometer nur bis zu einer Empfindlichkeit von $^1/_{500}$ Volt. Das entspricht bei dem angewandten günstigsten Widerstand von $6 \cdot 10^4\ \Omega$ einer Minimalstromänderung von $0{\cdot}3 \cdot 10^{-7}$ Amp., und somit einem kleinsten Kapillarquerschnitt von $^1/_{10}$ mm².

Die beabsichtigten Messungen konnten also nur bis zu solchen Querschnitten herab ausgeführt werden. Es ergab sich jedoch, dass gerade die Kapillaren von $^1/_{10}$ mm² und weniger Querschnitt ein besonderes charakteristisches Verhalten aufwiesen und Stromänderungen zeigten, die einer höheren Empfindlichkeit des Elektrometers zu ihrem Nachweis nicht bedurften.

2. Versuche und Ergebnisse.

Die Messungen wurden durchgeführt an den Zellenkombinationen:

Kupfer—Zinksulfat—Zink-Einkristallspaltfläche.

Kupfer—Zinksulfat—Zink-Polykristall.

Zink-Polykristall—Zinksulfat—Zink-Einkristall.

Es wurde ausgegangen von den gebräuchlichen Elementformen mit normal grossen Elektroden und unter systematischem Verkleinern des Elektrolytgefässes untersucht bis herab zu den schon oben angegebenen engsten Kapillar-Mikroelementen von $3 \cdot 10^{-3}$ mm² Querschnitt.

Die Anwendung der Kapillaren und vor allem das richtige Benetzen der Elektroden mit der Elektrolytflüssigkeit, bot eine Reihe von Schwierigkeiten. Die Gestalt der Mikroelemente geht aus Fig. 19 hervor. Es wird davon Gebrauch gemacht, dass infolge der Oberflächenspannung bzw. der Adhäsion eine Flüssigkeit in den Kapillaren höher steht, als in einem kommunizierenden grösseren Gefäss. Wie die Fig. 19 zeigt, enthält der weithalsige Schaft die eine Elektrode, die zur Verringerung des inneren Widerstands der Zelle immer dicht bis an die an sich wiederum möglichst kurze Einschnürstelle vorgeschoben wurde.

Kapillaren von den in Frage kommenden lichten Weiten lassen, selbst wenn sie senkrecht nach unten gerichtet sind, die wässerigen Salzlösungen nicht hindurch-

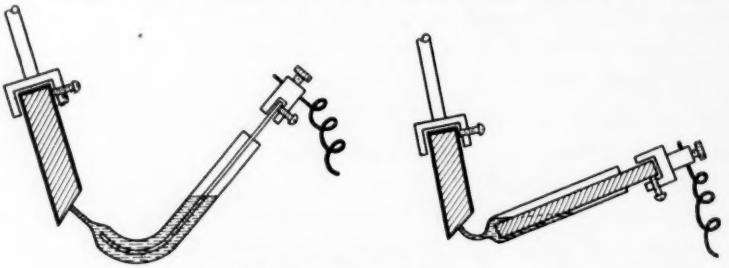


Fig. 19. Kapillarelemente.

fliessen. Sie tropfen also nicht. Berührt man die kapillare Öffnung jedoch mit irgendeinem Gegenstand, so wird die Lösung auch aus der feinsten Kapillare regelrecht herausgesogen. Dies ergab eine Reihe von Schwierigkeiten bei der Zusammenstellung der Mikroelemente, nämlich an der Kontaktstelle zwischen Kapillarspitze und Kristallelektrode. Eine vollkommen mit Elektrolytlösung gefüllte Kapillare hat an ihrer Austrittsöffnung einen Meniscus, wie ihn Fig. 20a zeigt; also bei völlig ebener Umrandung in Gestalt einer Kugelkalotte. Setzt man eine derartige, an ihrem Ende ebene Kapillare auf die ebenso ebene Spaltfläche des Zink-Einkristalls auf, so entsteht ein idealer Kontakt wie in Fig. 20b. Wie mikroskopisch kontrolliert werden konnte, wird dabei der kalottenförmige Meniscus des Elektrolyten durch die Adhäsion des Zinks in die Ebene der Spaltfläche gezogen und diese in dem ganzen Kapillarquerschnitt benetzt. Dadurch, dass die Kapillare ringsherum genau auf dem Kristall aufsitzt, kann ein seitliches Hervorquellen des Elektrolyten nicht eintreten.

Setzt man eine Kapillare auf, deren Rand nicht eben geschliffen wurde, so quillt die Elektrolytlösung durch die Hohlstellen, benetzt in kurzer Zeit die gesamte Spaltebene und tropft schliesslich ab, allmählich das gesamte Rohr entleerend (Fig. 20c). Die Anwendung der Kapillare ist dann illusorisch, sie stellt in diesem

Falle weiter nichts als einen grossen Innenwiderstand des Elements dar. Beim Polykristall lässt sich ein dauerndes Laufen der Kapillaren überhaupt nicht vermeiden. Wohl trifft man beim Aufsetzen derselben nur ein bzw. zwei einzelne Individuen des Kristalliten, doch ist es unmöglich, deren genaue Richtung zu erkennen, um die Kapillare wirklich senkrecht aufsetzen zu können. Sie wird immer über Eck auf den winzigen Kriställchen stehen und auf diese Weise Raum für ein seitliches Hervorquellen des Elektrolyten geben (Fig. 20d).

Als Elektrolytlösung wurde bei sämtlichen Versuchen 1 norm. Zinksulfatlösung angewandt.

Jedes galvanische Element verliert bei Stromentnahme an seiner Spannung. Das war auch bei sämtlichen von mir untersuchten Zellen zu beobachten. Bei den „Grossraumelementen" — so benannt im Gegensatz zu den eigentlichen von mir untersuchten „Kapillarelementen" —, d. h. bei solchen, die einen Mindestzellenquerschnitt

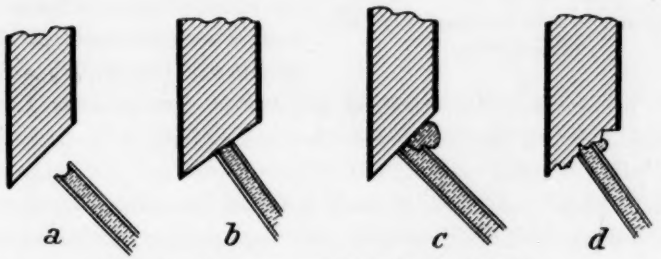


Fig. 20. Phasengrenze: Kapillare—Kristall.

von 0·5 cm^2 haben, fällt, wenn sie fortdauernd über den Widerstand von $6 \cdot 10^4\ \Omega$ kurz geschlossen sind, die Stromstärke und damit die Spannung am Elektrometerfaden nach anfänglicher stundenlanger Konstanz ganz allmählich ab. Niemals jedoch geht die Intensität bis auf den Nullwert herunter, solange noch beide Metalle von der Elektrolytlösung benetzt werden. Es verbleibt vielmehr ein ganz bestimmter Reststrom, der sich bei den eben erwähnten Grossraumelementen je nach dem Querschnitt der angewandten Elektrolytlösung (etwa 0·5 bis 2 cm^2) in etwa 1 bis 3 Tagen einstellt. Öffnet man nach einer solchen Zeit den Stromkreis, so erholt sich das Element wieder. Nach einiger Ruhezeit, die bei absolut gleichem äusserem Widerstand allein von dem Querschnitt der Elektrolytlösung und der Grösse der benetzten Elektrodenoberfläche abhängt, erreicht es erneut den Anfangswert seines Stromes. Der Reststrom beträgt stets $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ des Anfangsstromes. Zeichnet man den Stromverlauf als Kurve, so

ergibt er etwa das Bild von Fig. 21. Verkleinert man nun den Querschnitt der Elektrolytlösung mehr und mehr, so tritt das Abnehmen des Stromes in kürzerer Zeit ein, d. h. der Reststrom wird zu einer früheren Zeit erreicht. Das Intervall AB, das bei geöffnetem Stromkreis zum Erholen des Elements auf seinen Anfangsstromwert notwendig ist, nimmt in demselben Verhältnis ab. Im übrigen bleiben die Kurven des zeitlichen Stromverlaufs dieselben wie in Fig. 21. Bei den Grossraumelementen bis herab zu 0·5 cm² Querschnitt wird der Reststrom nach einer Zeit von mindestens 2 Tagen = 48 Stunden erreicht. Die Kapillarelemente bis zu einer unteren Grenze des Kapillarquerschnittes von $^1/_{10}$ mm² zeigen in ihrem Verhalten noch keinen erheblichen Unterschied gegenüber den grossen Elementen. Sie erreichen den Reststromwert je nach Querschnitt nach einer Zeit von 1 bis 2 Tagen.

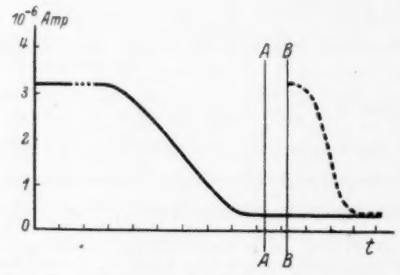


Fig. 21. Stromverlauf in „Grossraum-Elementen". AB Erholungszeit auf den Anfangswert.

Geht man nun aber in dem Kapillarquerschnitt noch um eine Zehnerpotenz herunter zu den von mir genannten Mikro-Kapillarelementen, so ereignet sich in deren Stromverhalten plötzlich etwas ganz anderes. Bilden diese, wie in Fig. 20b gezeigt ist, mit dem Zink-Einkristall einen idealen Kontakt, so ergeben sie beim Schliessen des Stromes wohl denselben Anfangswert wie alle vorher untersuchten Elemente, doch schon nach kurzer Zeit, die bei einem Kapillarquerschnitt von $1 \cdot 10^{-2}$ mm² etwa 120 Minuten, bei einem Querschnitt von $1 \cdot 10^{-3}$ mm² nur noch etwa 15 Minuten beträgt, springt ganz plötzlich der Strom des Elements von seinem noch innegehabten Anfangswert auf einen dem Betrage des Reststromes der vorbeschriebenen Zellen entsprechenden Wert herunter, und zwar geschieht dies im Bruchteil 1 Sekunde ohne ein vorhergehendes langsames Abnehmen, wie dieses bei allen vorhergehenden Elementen der Fall war (Fig. 22). Bei dem plötzlichen Zusammenbrechen des Stromes lässt sich ausserdem deutlich die Beobachtung machen, dass bei dem steilen Abfall der Reststromwert im ersten Augenblick noch unterschritten wird, sich jedoch je nach den Versuchsbedingungen in etwa 1 bis 3 Sekunden richtig einstellt. Unterbricht man nach einem solchen

steilen Stromabfall, also nach endgültiger Einstellung des Reststromes, den Strom, um ihn sofort wieder einzuschalten, so ist bei einem solchen zweiten Einschalten, dem also eine kaum messbare Erholungszeit für das Element vorausgeht, schon wieder der volle Anfangswert des Stromes vorhanden, der jedoch innerhalb weniger (etwa 30) Sekunden dasselbe Spiel des urplötzlichen Stromrückgangs genau wie beim ersten Male zeigt. Das lässt sich durch erneutes Aus- und Einschalten beliebig oft wiederholen. Immer wird in der kurzen Ruhezeit bereits der Anfangswert des Stromes wiederhergestellt. Lässt man den Strom eine längere Zeit ausgeschaltet, so tritt der plötzliche Abfall erst nach einer entsprechend längeren Dauer des fliessenden Stromes ein. In der Fig. 22 stellen die Schnitte *A* und *B* die Zeitpunkte dar, in denen der Strom nur für einen kurzen Augenblick, nämlich für den Zeitraum, der notwendig war, um den Schalter schnell hintereinander zu öffnen und zu schliessen, unterbrochen war. Das Intervall *CD* soll eine längere Stromunterbrechung angeben.

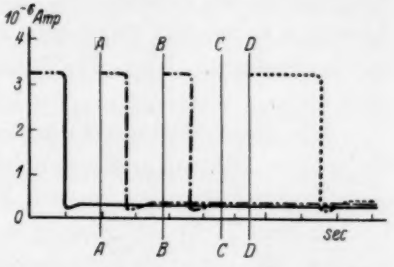


Fig. 22. Stromverlauf in „Mikrokapillar-Elementen". *A*, *B* und *CD* Stromunterbrechungen.

Die Mikro-Kapillarelemente zeigen also gegenüber den vorher besprochenen Kapillar- und Grossraumelementen ein ganz aussergewöhnliches Verhalten; allerdings nur für den Fall, dass ein wirklich idealer Kontakt im Sinne der Fig. 20b vorhanden ist. Bei einigen wenigen Mikro-Kapillarelementen, die auch dieser Bedingung genügten (wurden doch insgesamt mindestens 50 solcher Mikroelemente untersucht), stellte sich ein Stromverlauf heraus, wie ihn Fig. 23 zeigt. Es liegt nahe, anzunehmen, dass in diesen Fällen der Ideal-Kontakt mit der Kristallspaltfläche zeitweise irgendwie gestört wurde, so dass sich ein unregelmässiges Wiederanschwellen auf den Anfangswert ereignen konnte. Man könnte es vielleicht dadurch erklären,

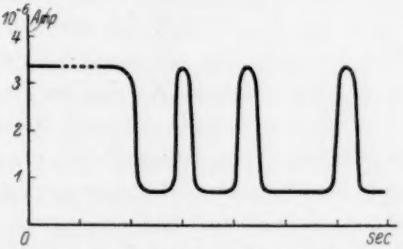


Fig. 23. Mehrmalig beobachteter Stromverlauf an Mikrokapillar-Elementen.

dass durch irgendwelche Erschütterungen bei diesen Kristallen der Elektrolyt zwischen Wandung der Kapillaren und dem Kristall hat hervorquellen können. Die natürlichen Erschütterungen der Hauswand, an der der Apparat montiert war, scheinen nicht als Ursache in Frage zu kommen, da grobe, willkürliche Erschütterungen des Tragbrettes die Erscheinung nicht hervorriefen. Ein Austreten der Lösung war bei den genannten Elementen nicht in sichtbarer Menge zu beobachten. Eine Erklärung des abnormen Verhaltens fehlt also noch.

Alle diese eben geschilderten Eigenschaften zeigten jedoch nur diejenigen Mikro-Kapillarelementkombinationen, die als Elektrode eine Einkristallspaltfläche des Zinks enthielten. Wurde eine Polykristallbruchfläche als Elektrode benutzt, so war es in keinem Falle möglich, ein plötzlich eintretendes Zurückschnellen des Stromes festzustellen. Am grobkörnigen polykristallinen Material liess es sich in der Tat ein einziges Mal beobachten. Doch muss erwähnt werden, dass hierbei, wie deutlich hinter dem Mikroskop erkennbar war, die feine Kapillare auf der Fläche eines einzelnen Individuums des Kristalliten aufsass, also eigentlich eine rein einkristalline Elektrode im speziellen vorlag.

Die Versuche erregten also den Anschein, als ob das plötzliche Abfallen der Stromstärke in den Mikro-Kapillarelementen eine reine Angelegenheit des Zink-Einkristalls sei. Ich bezweifelte das jedoch und sah den Grund des aussergewöhnlichen Verhaltens der Mikro-Kapillarelemente an den Einkristallflächen nur in dem Vorhandensein eines idealen Kontaktes im Sinne der Fig. 20b. Aus diesem Grunde wiederholte ich die Versuche unter Anwendung von Polykristallen, deren Bruchfläche poliert wurde, so dass sie der Spaltfläche der Einkristalle vollkommen glich. In der Tat verhielten sich jetzt diese Polykristall-Mikroelemente genau so wie die einkristallinen. Die Abhängigkeit des aussergewöhnlichen Verhaltens der Mikro-Kapillarelemente von dem Vorhandensein des idealen Kontaktes scheint damit bewiesen, wenn man nicht einwenden könnte, dass das plötzliche Zusammenbrechen des Stromes vielleicht nur eine Eigenschaft der kapillaren Strombahn sein könnte. Das kann jedoch nicht der Fall sein, denn ich habe Elemente untersucht, bei denen eine grossflächige Kupferelektrode und eine ebensolche Zinkelektrode nur durch eine Kapillare von den in Frage kommenden Ausmassen elektrolytisch in Verbindung standen. Keines dieser Elemente zeigte ein nur

angenähertes plötzliches Zurückspringen, sondern verhielt sich stets so, wie die besprochenen Grossraumelemente. Die alleinige Abhängigkeit des eigenartigen Verhaltens von der Ausbildung des Kontaktes zwischen Kapillare und Elektrode scheint mir damit erwiesen.

Ich glaube, dass die Erscheinung nur durch eine in der ruhenden Lösung an der Kontaktstelle auftretende Verringerung der Diffusion bzw. Ionenverarmung erklärt werden kann, die in einer austropfenden, also in Bewegung befindlichen und dauernd erneuerten Elektrolytlösung nicht aufzutreten vermag. Allerdings wäre die Tatsache, dass ein deutlich erkennbarer Reststrom besteht, damit noch nicht geklärt.

Wie die Versuche erwiesen, hatte die Erscheinung des plötzlichen Zurückspringens ihren Ursprung allein an der Grenze Elektrode—kapillarer Elektrolyt. Man könnte daher die Kristalloberfläche selbst dafür verantwortlich machen wollen; und in der Tat erlauben die eingangs geschilderten Überlegungen, einige der beobachteten Tatsachen wenigstens qualitativ in einen Zusammenhang zu bringen. So wäre die längere Zeitdauer vor dem ersten Zurückspringen des Stromes dadurch erklärbar, dass die durch das Spalten deformierte Oberfläche des Einkristalls erst bis zu einer vollkommenen Ebene abgebaut wird. An der so erreichten „Energieschwelle" sollte dann eine Ionenverarmung und somit ein Zurückgehen des Stromwertes eintreten. Durch das Aus- und Einschalten und die damit verbundenen Selbstinduktionswirkungen wären die Bedingungen für die Überwindung der Energieschwellen und damit Erreichung der Anfangsstromwerte gegeben. (Das könnte sogar für den Polykristall Geltung haben, wenn man berücksichtigt, dass bei den kleinen Kapillarquerschnitten nur immer ein einziges Individuum des ungeordneten Kristalliten ins Spiel kommt.) Aber auch unter solchen Gesichtspunkten wäre es nicht möglich, eine befriedigende Erklärung für das Vorhandensein des Reststromes zu geben.

F. Zusammenfassung.

Abschn. A. Einleitend wird das elektrolytische Verhalten eines idealen Kristalls an Hand der KOSSELschen Theorie über das Kristallwachstum besprochen.

Abschn. B. Bei der Herstellung der Zink-Einkristalle nach dem BRIDGMAN-Verfahren zeigt sich ein Einfluss der Gestaltung der Heizdrahtwicklung des elektrischen Schmelzofens auf die bevorzugte Orientierung.

Abschn. C, 1 bis 5. Es wird ein charakteristischer zeitlicher Verlauf im „Anfangspotential" der (0 0 0 1)-Hauptspaltebene des Zinks festgestellt. Dieser ergibt sich in völlig übereinstimmender Weise sowohl gegenüber einer Kupferelektrode im DANIELL-Element wie auch gegenüber dem Zink-Polykristall und der Cadmiumamalgam-Normalelektrode.

Innerhalb der ersten 40 Minuten nach Eintauchen in den Elektrolyten zeigte die (0 0 0 1)-Hauptspaltebene des Zinks ein im Mittel um 30 Millivolt positiveres Potential als der Polykristall.

Abschn. C, 6. Die Begriffe „Flächenpotential", „Gleichgewichtspotential" und „Eigenpotential" werden diskutiert, und es wird versucht, auf Grund der Kristallwachstumstheorie eine Anschauung von den molekularen Verhältnissen zu gewinnen, unter denen überhaupt von einem definierten Potential an Kristallflächen in strengem (thermodynamisch brauchbarem) Sinne die Rede sein kann.

Abschn. D. Es ist gelungen, auf elektrolytischem Wege ein orientiertes Fortwachsen des Zinks auf dem Einkristall zu erreichen. Die Bedingungen dafür, insbesondere im Borsäure-Zinksulfatelektrolyten werden besprochen.

Ein zylindrischer einkristalliner Zinkstab bildete durch elektrolytisches Wachstum seine sechs Prismenzonenflächen deutlich aus.

Abschn. E. Die Stromwerte kapillarer Zellen mit einkristallinen Zinkelektroden springen nach längerem Verbleiben auf dem Anfangswert plötzlich auf einen endlichen Restwert zurück. Es wird versucht, eine Erklärung für dieses eigenartige Verhalten zu geben.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Institut für Theoretische Physik an der Universität Kiel. Herrn Prof. Dr. W. KOSSEL danke ich herzlich für die Anregung zu diesen Untersuchungen, sowie für sein Interesse und seine stete Hilfsbereitschaft. Für die freundliche Unterstützung bei der Durchführung der Orientierungsbestimmungen an den Kristallen im Kieler Mineralogischen Institut bin ich Herrn Dr. LEONHARD zu grossem Dank verpflichtet.

Kiel, Januar 1931.

Abhandlungen zur physikalischen Chemie der Stärke und der Brotbereitung.

VII. Röntgenspektra der beiden Stärkebestandteile: Amylopektin und Amylose.

Von

J. R. Katz und **Th. B. v. Itallie.**

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Amsterdam.)

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 6. 30.)

Amylopektin und Amylose, aus verkleisterter Stärke hergestellt, haben das gleiche Röntgendiagramm. Beide haben frisch ein *V*-Spektrum, retrogradiert ein *B*-Spektrum (bzw. $B + V$-). Die Angabe in der Literatur, dass Amylopektin nicht retrogradiert (nur Amylose) ist unrichtig. Die Widersprüche in der Literatur über das Röntgenspektrum der beiden Bestandteile erklären sich durch die Nichtberücksichtigung des Retrogradierens und durch das Nichterkennen des *V*-Spektrums als Kristallspektrum (man spricht irrtümlicherweise vom amorphen Diagramm der Amylose).

Von den meisten modernen Autoren auf dem Gebiet der Stärke wird grosses Gewicht gelegt auf den Aufbau des Stärkekorns aus zwei Bestandteilen, dem Amylopektin, das Phosphorsäure in gebundener Form enthält, und der Amylose, welche ganz oder nahezu frei von Phosphorsäure ist. Die Arbeiten von L. Maquenne und E. Roux[1]), Z. Gatin-Gružewska[2]), F. Bottazzi und C. Victorow[3]), C. Tanret[4]), J. J. L. Zwikker[5]), A. R. Ling und D. R. Nanji[6]), H. Pringsheim und K. Wolfssohn[7]) und besonders von M. Samec[8]) haben uns gelehrt, diese beiden Bestandteile voneinander zu trennen.

Diese verschiedenen Trennungsmethoden sind wesentlich verschieden, und es besteht keine Garantie, dass die beiden Fraktionen, welche die Namen Amylopektin und Amylose bekommen, bei allen diesen Trennungen eine gleiche Zusammensetzung besessen haben; das ist im Gegenteil sicher nicht der Fall.

[1]) L. Maquenne und E. Roux, C. r. **140**, 1303. 1905. Ann. Chim. (8) **9**, 179. 1908. C. r. **146**, 542. 1908. [2]) Z. Gatin-Gružewska, C. r. Soc. Biol. Paris **64**, 178. 1908. C. r. **146**, 540. 1908. J. Physiol. et Path. gén. **14**, 7. 1912. [3]) F. Bottazzi und C. Victorow, R. A. L. Cl. fis mat. et natur. **19**, sér. 5, 7. 1910. [4]) C. Tanret, C. r. **158**, 1353. 1914. [5]) J. J. L. Zwikker, Rec. Trav. bot. néerl. **18**, 78. 1921. [6]) A. R. Ling und D. R. Nanji, J. chem. Soc. London **123**, 2666. 1923. [7]) H. Pringsheim und K. Wolfssohn, Ber. Dtsch. chem. Ges. **57**, 887. 1924. [8]) M. Samec, zusammengefasst in seinem Buche Kolloidchemie der Stärke. Th. Steinkopff, Dresden 1926.

Die von SAMEC in seinem zusammenfassenden Buche[1]) gegebene Tabelle zeigt überdies, wie sehr verschieden die verschiedenen Autoren den Gehalt an Amylopektin bei der gleichen Stärkeart gefunden haben[2]). Bei Kartoffelstärke z. B. liegen die Zahlen für den Amylopektingehalt zwischen 17 und 83%, was mit Sicherheit darauf hinweist, dass die von den Autoren gebrauchten Trennungsmethoden nicht äquivalent waren.

Übrigens zeigt eine genauere Betrachtung der Trennungsmethoden, dass die Bläschenform, welche das Stärkekorn bei starker Verkleisterung annimmt[3]), zum guten Teil verantwortlich zu machen ist für diese Diskrepanzen. Denn das Amylopektin bildet anscheinend die Blasenwand, während der Blaseninhalt eine wässerige Lösung von Amylose ist; es sollen darum die Bläschen so weitgehend geöffnet werden, dass mechanisch die Trennung möglich ist. Diese Öffnung aller Bläschen ist anscheinend der Punkt, der bei den verschiedenen Trennungsmethoden in sehr verschiedenem Grade gelungen ist. Die beste Garantie liefert hier wahrscheinlich die Methode von SAMEC, welche bei 120° C im Autoklaven verkleistert und dann durch Elektrodialyse die beiden Bestandteile trennt. Die Amylose, die keine Phosphorsäure enthält, bleibt gelöst, Amylopektin, das sich durch die gebundene Phosphorsäure wie eine schwache Säure benimmt, scheidet sich als gelartige Substanz ab, wenn die Ionen durch die Elektrodialyse aus der Mittelzelle entfernt werden. Nach der Erfahrung von M. SAMEC[4]) sind in der bei 120° C verkleisterten Stärke die Bläschen so weitgehend zerstört, dass bei der Elektrodialyse eine glatte Trennung der beiden Bestandteile noch am ehesten zu erwarten ist. Alle anderen Methoden bieten in dieser Hinsicht eine geringere Garantie. Wir haben daher vorzugsweise die Trennungsmethode nach M. SAMEC benutzt, aber auch die Methoden von LING und NANJI und von GATIN-GRUŽEWSKA zur Kontrolle herangezogen.

Alle bis jetzt beschriebenen Verfahren zur Trennung von Amylopektin und Amylose verkleistern erst das Stärkekorn (sei es durch Erhitzen mit Wasser, sei es in der Kälte mit Natronlauge oder ähnlichen verkleisternden Agentia) und versuchen dann erst die Trennung[5]).

---

[1]) M. SAMEC, loc. cit. [2]) M. SAMEC, loc. cit. S. 35, Tabelle 15. [3]) Siehe Abt. III dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 67. 1930 (besonders im 3. Abschnitt). [4]) Laut brieflicher Mitteilung von M. SAMEC. [5]) Auf die Trennung des Amylopektins und der Amylose aus der wässerigen Lösung der sehr stark zerriebenen Stärkekörner (M. SAMEC), kommt bald eine folgende Abhandlung dieser Reihe,

Wir erhalten daher durch diese Methoden nie das native Amylopektin und die native Amylose — wie sie oder soweit sie im unverkleisterten Stärkekorn vorkommen —, sondern diese Trennungsmethoden können uns nur das Amylopektin und die Amylose in dem Zustande liefern, in dem sie sich in der verkleisterten Stärke befinden.

Die Trennung wurde an Weizenstärkekleister und Kartoffelstärkekleister vergleichend durchgeführt. Wie schon SAMEC eingehend beschrieben hat, ist bei Kartoffelstärke das Amylopektin klar durchsichtig, bei Weizenstärke trübe undurchsichtig; auch die Konsistenz ist, der Beschreibung dieses Autors gemäss, bei beiden Stärkearten verschieden.

Es zeigte sich, dass, wenn man

a) gleich nach der Herstellung die beiden getrennten Bestandteile untersucht und

b) jedes von beiden mit einem so grossen Übermass Alkohol so gut präzipitiert, dass eine sofortige totale Entwässerung eintritt[1]), sowohl Amylopektin wie Amylose ein *V*-Spektrum aufweisen. Besonders mag erwähnt werden, dass auch die Vermessung keine Unterschiede ans Licht brachte (0·2 mm Genauigkeit).

Bewahrt man aber beide Fraktionen 1 bis 2 Monate lang im Eisschrank bei 2° bis 3° C auf, so weisen beide — nach der schnellen und ausgiebigen Entwässerung mit 96%igem Alkohol — ein typisches Retrogradationsspektrum auf (*B*-Spektrum), das in nichts von dem Retrogradationsspektrum eines gewöhnlichen Stärkekleisters zu unterscheiden ist. Auch die Vermessung gab keine Differenzen. Je nach den Umständen und der Stärkeart bleibt neben den Interferenzen des *B*-Spektrums noch ein verstärkter 5′-Ring des *V*-Spektrums sichtbar. Bei Amylose aus Weizenkleister wurde wiederholt ein vollständiges Retrogradationsspektrum (*B*- ohne *V*-) gefunden. Bemerkt mag noch werden, dass beide Bestandteile der Stärke deutliches kolloid-chemisches Retro-

---

welche dem Einfluss des Zerreibens auf das Röntgendiagramm der Stärke gewidmet sein wird, zurück.

[1]) Besonders bei den (sehr verdünnten) Amyloselösungen muss mit grossem Übermass Alkohol präzipitiert werden und das Präzipitat sofort mit Übermass 96%igem Alkohol entwässert werden, sonst kann das Präzipitat so viel Wasser enthalten, dass während des Trocknens eine Substanz mit Retrogradationsspektrum entsteht.

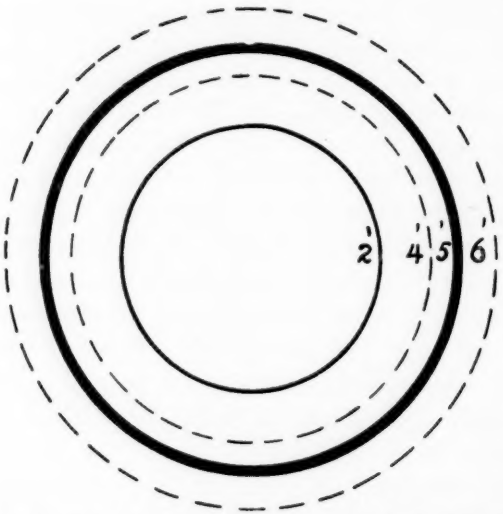


Fig. 1. *V*-Spektrum von frischen Amylose- und Amylopektinpräparaten.
Schematische Darstellung. Intensität der Linien durch Breite schematisiert.

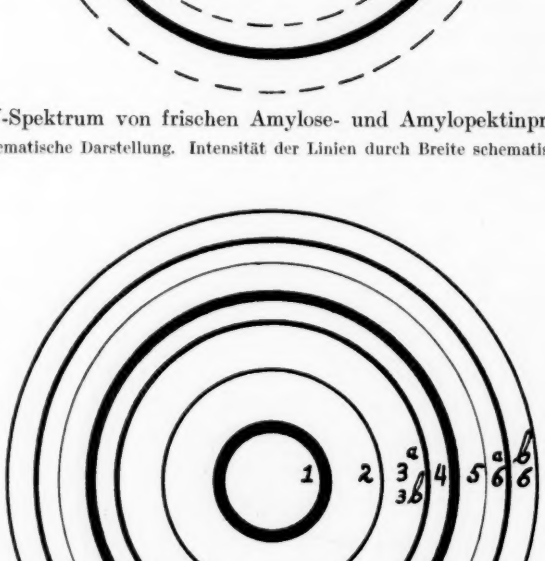


Fig. 2. *B*-Spektrum von retrogradierten Amylose- und Amylopektinpräparaten.
Schematische Darstellung. Intensität der Linien durch Breite schematisiert.

gradieren aufweisen. Die Amylopektine werden ganz weiss und undurchsichtig und zeigen starke Synaeresis; die Amyloselösungen flocken aus.

Diese Ergebnisse sind bemerkenswert. Denn einmal besteht nach den Untersuchungen von M. SAMEC das Amylopektin hauptsächlich aus Stärkesubstanz, die sich mit Jod rotbraun färbt, die Amylose aus solcher, die sich mit Jod blau färbt; andererseits aber enthält das Amylopektin Phosphorsäure, die Amylose nicht. Man würde daher ein verschiedenes Röntgenspektrum erwartet haben, und es ist als ein etwas überraschendes Ergebnis zu betrachten, dass das Röntgenspektrum keine Verschiedenheiten aufweist.

Freilich ist der zweitgenannte Faktor, der Phosphorsäuregehalt der Micelle, bei näherer Betrachtung zu schwach an Intensität, um sich im Röntgenspektrum ausdrücken zu können. Es enthält ja das Amylopektin — je nach der Stärkeart — bloss 1 Grammatom Phosphor auf 129 bis 2800 $C_6H_{10}O_5$-Gruppen (Weizen 309, Kartoffel 129, Reis 1817, Tapioka 2806)[1]. Wenn man bedenkt, dass bei den Polysacchariden die Identitätsperiode nicht die Grösse des Moleküls misst, sondern bloss die Grösse der Elementarzelle, während ein Molekül sich über viele Elementarkörper ausstreckt, so sieht man ein, dass eine so kleine Menge Phosphor dieses Röntgenspektrum kaum beeinflussen kann. Im Grunde ist es ja die Anordnung der $C_6H_{10}O_5$-Gruppen im Stärkekristall, welche im Röntgenspektrogramm des Amylopektins und der Amylose sich ausdrückt und nicht die Anordnung der Stärkemoleküle. Eine so kleine Menge Phosphor kann aber nicht die Anordnung der $C_6H_{10}O_5$-Gruppen im Kristallverband wesentlich beeinflussen. Eine ganz andere Sache wäre es, wenn man Stärke untersuchen würde, welche durch künstliche Phosphorylierung bis zu 4·8% Phosphor enthält[2]; bei solchen wäre ein erheblich verschiedenes Röntgenspektrum zu erwarten. Bemerkenswert bleibt es aber, dass das Amylopektin trotz seines Aufbaues aus Substanzen, welche sich mit Jod rotbraun färben, kein anderes Röntgenspektrum hat als die Amylose, die sich mit Jod rein blau färbt — besonders, weil nach LING und NANJI[3] und nach PRINGSHEIM und WOLFSSOHN[4] beide Substanzen verschiedene Spaltungsprodukte gegeben haben.

[1] M. SAMEC, loc. cit. S. 30. [2] M. SAMEC, loc. cit. S. 33. [3] Zusammenfassend bei A. R. LING, Enzyme Hydrolysis of Starches in Relation to Constitution, in R. P. WALTONS Sammelwerk: A Comprehensive Survey of Starch Chemistry, New York, Chemical Catalog Co., 1928, S. 24 bis 34. [4] H. PRINGSHEIM und K. WOLFSSOHN, loc. cit.

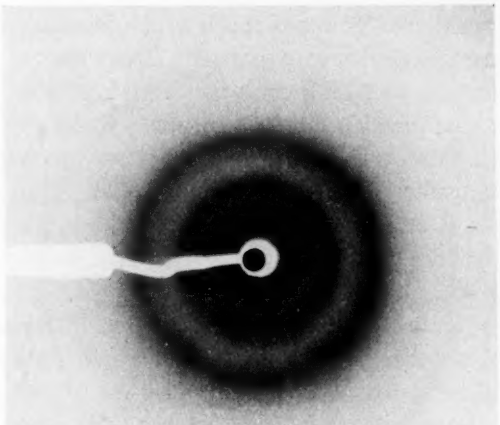


Fig. 3. Röntgenspektrum von Amylopektin aus Weizenstärke, frisch gefällt (*V*-Spektrum mit deutlichem 1′-Ring).

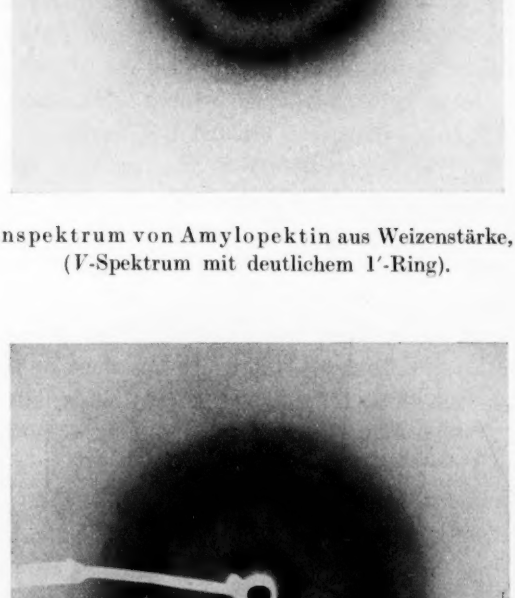


Fig. 4. Röntgenspektrum von Amylopektin aus Weizenstärke, retrogradiert (*B*- + *V*-Spektrum, fast reines *B*-Spektrum).

Im Lichte der obigen, in sorgfältigen Untersuchungen immer wieder erhaltenen Ergebnisse erklären sich jetzt ungezwungen die Widersprüche in der Literatur in bezug auf das Röntgenspektrum von Amylopektin und Amylose. Meistens heisst es, Amylopektin sei kristallinisch, Amylose sei amorph[1]). Diese Angaben sind unrichtig. Sie beruhen darauf, dass bei der angewandten Methode der Herstellung und des Trocknens das Amylopektin meistens Gelegenheit gehabt hat, zu retrogradieren (so dass ein *B*-Spektrum gefunden wird), während die Amylose keine Gelegenheit zum Retrogradieren hatte, so dass ein *V*-Spektrum gefunden wird[2]). Wenn dieses *V*-Spektrum unscharf ist, kann es dann für ein amorphes Spektrum gehalten werden. In Präparaten, welche der erstgenannte von uns im Laufe der Jahre für verschiedene, auf dem Gebiet arbeitende Forscher röntgenspektrographisch untersucht hat, wurden allerlei widerspruchsvolle Ergebnisse gefunden[3]). Dieselben erklären sich jetzt ungezwungen aus dem verschiedenen Retrogradierungsgrad, in dem die Präparate sich bei der Röntgenuntersuchung befunden haben. Besonders das Trocknen mit Alkohol konnte zu gefährlichen Verwirrungen führen; hat der Alkohol nicht intensiv entwässernd eingewirkt[4]), kann das Präparat einen Wassergehalt besitzen, der eben ein Maximum der Retrogradationsgeschwindigkeit ergibt. Vermeidet man aber diese Fehlerquellen, so wird übereinstimmend bei Amylopektin und bei Amylose gefunden, dass sie frisch nach der Bereitung ein *V*-Spektrum aufweisen, nach dem Retrogradieren ein *B*- (bzw. *B*-+*V*-) Spektrum. Damit klärt sich die Verwirrung[5]).

[1]) Siehe z. B. Kurt H. Meyer, H. Hopff und H. Mark, Ber. Dtsch. chem. Ges. **62**, 1112. 1929. [2]) Sind die Präparate nach der Reindarstellung intensiv (besonders bei höherer Temperatur) getrocknet worden, so kann dadurch — auch nach der Wiederaufnahme des hygroskopischen Wassers — das Röntgenspektrum unscharf und undeutlich geworden sein (siehe Abh. VI dieser Reihe, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 100. 1930). [3]) So wurde z. B. im Referat, X-Ray Spectrography of Starch in Waltons Buche (1928) angegeben, Amylopektin von Pringsheim sei kristallinisch, Amylose amorph, aber daneben mit schwachen Kristallinterferenzen der Stärke (loc. cit. S. 70). [4]) Schon rein äusserlich erkennt man zuweilen diese ungenügende Wirkung des Alkohols an der glasig durchsichtigen Beschaffenheit der Präparate. [5]) Bemerkung bei der Korrektur: Vor kurzem hat St. v. Náray-Szabó (Z. physikal. Ch. (A) **151**, 423. 1930) nochmals angegeben, Amylopektin gebe ein Diagramm mit denselben, doch stark verbreiterten Linien wie Kartoffelstärke, Amylose gebe dagegen ein amorphes Diagramm. Er folgert daraus sogar, dass Amylopektin der kristallisierte Anteil der Stärke sei. Wie aus vorliegendem Aufsatz hervorgeht, sind diese Angaben nicht richtig. Nicht richtig

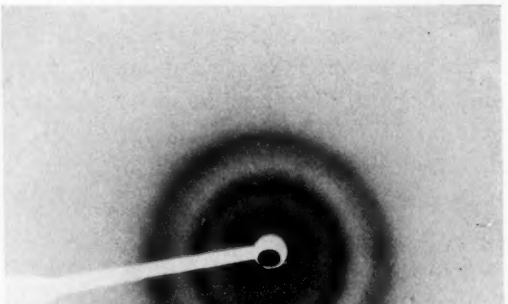


Fig. 5. Röntgenspektrum von Amylose aus Kartoffelstärke, frisch gefällt (*V*-Spektrum mit deutlichem 1′-Ring).

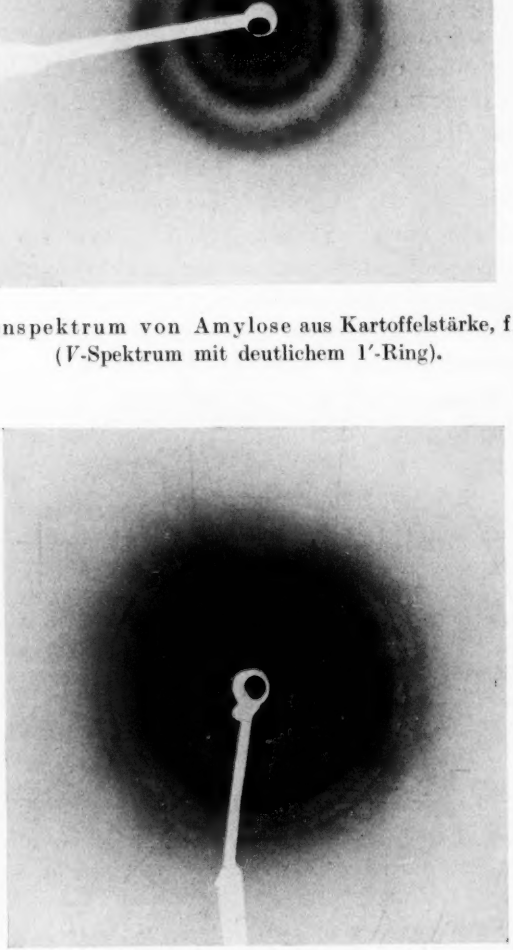


Fig. 6. Röntgenspektrum von Amylose aus Kartoffelstärke, retrogradiert (*B*- + *V*-Spektrum, fast reines *B*-Spektrum).

Was die Schärfe der Spektra von Amylopektin und Amylose betrifft, so ist dieselbe unserer Erfahrung nach nicht wesentlich verschieden von denen der nativen Stärke — falls man sekundäre Komplikationen vermeidet. Lässt man z. B. retrogradieren, indem man die Modifikation mit *V*-Spektrum lufttrocken in einen Exsiccator über Wasser stellt, so fallen die 6-Ringe weniger scharf getrennt aus, als wenn man die Lösungen bzw. sehr wasserreiche Gele retrogradieren lässt; ähnliches wird aber bei anderen Stärkepräparaten beobachtet[1]). Auch vorheriges scharfes Austrocknen der Präparate kann sehr unscharfe Spektra geben.

Zuweilen fallen die *V*-Spektra besonders scharf aus. Wir haben in Fig. 3 ein solches Negativ reproduzieren lassen. An solchen Diagrammen sieht man dann nochmals deutlich, dass die *V*-Spektra Kristallspektra sind, und dass deren Bezeichnung als „amorphe Spektra", welche bei der Beschreibung der Spektra von Amylose wiederholt in der Literatur vorkommt, unrichtig ist. Freilich fallen die *V*-Spektra oft unscharf aus; aber es gibt alle Übergänge zwischen unscharfen[2]) und der scharfen[3]) *V*-Spektra. Auffällig ist, wie stark wechselnd die Intensität des 1′-Ringes des *V*-Spektrums ist. Oft ist er nicht deutlich sichtbar, zuweilen — wie in Fig. 3 — recht intensiv.

scheint es uns auch, wenn er die Modifikation mit *V*-Spektrum als „Dextrin" bezeichnet (S. 422); Dextrin und verkleisterte Stärke sind durchaus verschiedene Substanzen.

[1]) Siehe z. B. Fig. 7 in der IV. Mitteilung dieser Reihe: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 88. 1930 (durch Alkalilauge verkleisterte, dann über Wasser retrogradierte Stärke).
[2]) Wie z. B. Fig. 2 in der IV. Mitteilung: Z. physikal. Ch. (A) **150**, 84. 1930.
[3]) Wie z. B. Fig. 3 und 5 der vorliegenden Mitteilung.

Erratum. In der IV. Mitteilung dieser Reihe sind in Fig. 6 die *NaOH*-Konzentrationen zehnmal zu gross angegeben worden. Der Text enthält die richtigen Zahlen (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 86. 1930).

Ein empfindliches Membranmanometer.

Von

K. Sommermeyer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 15. 5. 31.)

Das Membranmanometer wird als Kondensator ausgestaltet und die Druckänderungen aus der Kapazitätsänderung bestimmt. Eine Empfindlichkeit von 0·01 mm wird ohne Mühe erreicht, eine weitere Empfindlichkeitssteigerung ist möglich.

Bei der Durchführung einer Arbeit über die Energiebilanz der positiven Säule erwies es sich als notwendig, Gasdrucke mit einem Manometer ohne Totvolumen und mit einer Messgenauigkeit von etwa 0·01 mm zu bestimmen. Als Manometer mit sehr kleinem Totvolumen kommen wohl nur die Membranmanometer in Betracht. Zur Erreichung von Empfindlichkeiten der gewünschten Höhe war man jedoch nach dem bisherigen Stand der Technik gezwungen, die Membran sehr dünn zu wählen, ausserdem musste besondere Sorgfalt auf die Verbindung mit dem ihre Durchbiegung messenden Spiegel verwandt werden[1]). Da alles dies natürlich unangenehme Komplikationen mit sich bringt, war eine prinzipielle Verbesserung des Membranmanometers wünschenswert. Anschliessend an einen mündlichen Vorschlag von Herrn KIRSTEIN wurde deshalb das Membranmanometer als Kondensator ausgestaltet und die Durchbiegung der Membran aus Kapazitätsänderungen bestimmt. Die Empfindlichkeit konnte hierdurch so gesteigert werden, dass kleinere und dickere Membranen genügten. Da somit erhebliche Vorteile erreicht sind, sei über die Versuche im folgenden kurz berichtet.

Um bei einer geringen Druckänderung eine grosse Kapazitätsänderung zu erreichen, muss der Abstand der Membran von ihrem festen Gegenpol möglichst klein gemacht werden. Da bei den geringen in Betracht kommenden Abständen bei einer Metallmembran die Gefahr eines Kurzschlusses besteht, wurde eine isolierende Membran, nämlich eine dünne Glimmerplatte benutzt, und diese (auf chemischem

[1]) R. SEELIGER, Physikal. Z. **27**, 732. 1926. G. KORNFELD und E. KLINGLER, Z. physikal. Ch. (B) **4**, 37. 1929. Das Manometer von KORNFELD und KLINGLER, auf das Herr Professor BODENSTEIN den Verfasser in freundlicher Weise aufmerksam machte, besitzt sogar Empfindlichkeiten bis zu 0·004 mm und hat den Vorzug, dass das Gas nur mit Edelmetallen in Berührung kommt.

Wege) mit einer Silberschicht überzogen. Die Anordnung wurde dann so getroffen, dass der Glimmer sich zwischen dieser Silberschicht und der gegenpoligen Kapselhälfte als Dielektrikum befand. Gleichzeitig hat man dabei den Vorteil, als Material für die eigentliche Membran den handlichen Glimmer benutzen zu können. Die Glimmerplatte hatte eine Dicke von 0·015 mm, die Kittung geschah mit Picein. Die Silberschicht wurde mittels eines am Rande der Membran aufgekitteten Staniolstreifens mit der zu ihr gehörigen Kapselhälfte verbunden. Alle anderen Einzelheiten sind aus der Fig. 1 zu ersehen.

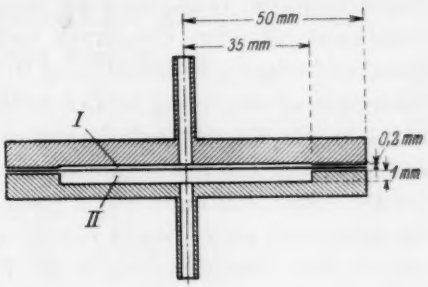


Fig. 1.

Die Kapazitäten wurden gemessen mit der Methode der „halben Resonanzkurve“[1]). Die Röhrenanordnung stellte Herr Dr. BACKHAUS freundlicherweise zur Verfügung. Die Eichkurven, welche vollkommen unempfindlich gegen Erschütterungen sind[2]), zeigt die Fig. 2.

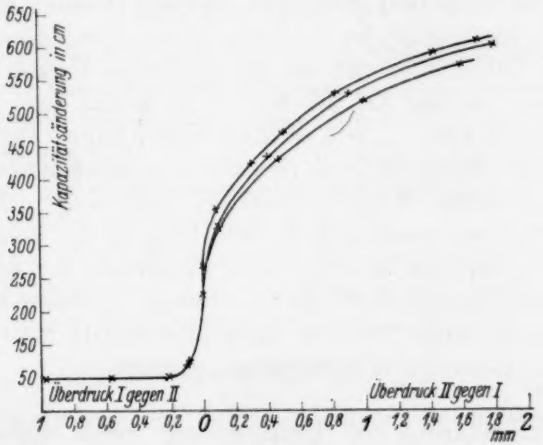


Fig. 2.

[1]) F. TRENDELENBURG, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konz., 4, Heft 2, S. 200. 1925. [2]) Die Vorteile des hier beschriebenen Manometers werden auch ersichtlich aus seiner Unempfindlichkeit gegen Betriebsunfälle. Wie sich gelegentlich zeigte, kann die benutzte Membran ohne Schädigung einem Überdruck von einer Atmosphäre ausgesetzt werden.

Herrscht ein Überdruck in der Kammer I gegenüber II, so ist die Entfernung der Belegung der Glimmermembran von der gegenpoligen Kapselhälfte so gross, dass die Kapazitätsänderungen minimal sind. Verringert man den Überdruck und geht über zu entgegengesetzten Druckdifferenzen, so erhält man in der Nähe des Drucknullpunktes, entsprechend der wenig labilen unbeanspruchten Lage der Membran, beträchtliche Kapazitätsänderungen, bis schliesslich die zentralen Teile der Membran auf der gegenpoligen Kapselhälfte aufliegen. Offenbar erfolgt dieses Aufliegen nicht stets in genau derselben Weise, denn die Eichkurve ist in diesem Bereich nicht vollkommen reproduzierbar, wie die drei verschiedenen, in der Fig. 2 eingezeichneten Eichkurven zeigen mögen. Nur wenn man einen gewissen Überdruck in Kammer II gegen I (von mindestens 0·2 mm) aufrecht erhält, wird die Eichkurve auch in diesem Gebiet vollkommen reproduzierbar und das Manometer brauchbar, offenbar weil eine vollständige Ablösung der Membran von der gegenpoligen Kapselwand nicht stattfindet. Es ist deshalb bequemer, das Instrument als Nullinstrument zu benutzen. Wie aus der Fig. 2 hervorgeht, ist die Eichkurve beim Drucknullpunkt weitgehend reproduzierbar. Die Kapazitätsänderungen sind dabei so gross, dass eine einfache Niederfrequenzbrücke zu ihrer Messung genügt.

Wie die Figur zeigt, ist die Streuung der Eichpunkte in der Umgebung des Nullpunktes und mit der genannten Vorsichtsmassnahme auch auf dem rechten Ast der Kurven so gering, dass bequem eine Messgenauigkeit von $^1/_{100}$ mm erreicht werden kann. Für eine weitere Erhöhung der Messgenauigkeit erscheint es aussichtsreich, den Abstand der gesamten Membran von der gegenpoligen Kondensatorhälfte auf Null zu vermindern, so eine Neigung des linken Astes der Eichkurve zu erreichen und hier unter Umständen mit einer empfindlicheren Kapazitätsmessmethode zu arbeiten. Verfasser hat jedoch in dieser Richtung keine Versuche unternommen, da für seine Zwecke die erreichte Genauigkeit vollkommen genügte.

Die Durchführung der Untersuchung wurde ermöglicht dank eines Forschungsstipendiums der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft. Herrn Prof. Seeliger möchte der Verfasser für zahlreiche Ratschläge an dieser Stelle nochmals bestens danken.

Greifswald, den 12. Mai 1931.

Die Nitramidkatalyse zweiwertiger Kationenbasen.

Nitramidkatalytische Studien. III.

Von

J. N. Brönsted und Kirsten Volqvartz.

(Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 31.)

Der Zerfall des Nitramids in Stickstoffoxydul und Wasser wird durch zweiwertige Kationenbasen stark katalysiert. Die Gesetze dieser Reaktion, die mit der neueren Theorie der sauren und basischen Katalyse übereinstimmen, werden aufgestellt und an einer Reihe von Katalysatoren quantitativ studiert.

1. Einleitung.

In zwei früheren Arbeiten[1]) ist gezeigt worden, dass die Zersetzung des Nitramids, die in wässeriger Lösung langsam nach dem Schema

$$H_2N_2O_2 \rightarrow N_2O + H_2O$$

verläuft, durch Basen in ausgesprochener Weise beschleunigt wird. Die Wirkung der Basen war nicht eine spezielle Hydroxylionenkatalyse, sondern eine den verschiedenen Basenmolekülen selbst angehörige katalytische Eigenschaft. Die an der Nitramidzersetzung gemachten Beobachtungen sind daher eine wichtige Bestätigung der neueren Auffassung[2]) der sauren und basischen Katalyse.

Die in der I. Mitteilung studierten Katalysatoren waren ein- und zweiwertige Anionenbasen, z. B. das Acetat- und Succination. Für die Wirkung dieser Katalysatoren erwies sich folgende Formel als gültig:

$$k_1 = G_2 K_B^{1-x}, \qquad (1)$$

wo K_B die Stärkekonstante der Base und k_1 die molare Katalysekonstante derselben bedeutet. G_2 ist eine dem Katalysatortypus charakteristische Konstante gleich $6{\cdot}2 \cdot 10^{-5}$, und auch der Exponent $1-x$ ist konstant gleich 0·83.

---

[1]) Brönsted und Pedersen, Z. physikal. Ch. **108**, 185. 1924. Brönsted und Duus, Z. physikal. Ch. **117**, 299. 1925. [2]) Brönsted, Acid and Basic Catalysis (Chem. Rev. **5**, 231. 1928). Trans. Farad. Soc. **24**, 630. 1928.

Für die in der II. Mitteilung studierten elektroneutralen Basen des Anilintypus zeigte sich Formel (1) ebenfalls gültig. Doch waren die Werte der Konstanten hier $G_2 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ und $1-x = 0{\cdot}75$.

In der vorliegenden Arbeit haben wir die katalytische Wirkung eines anderen Typus von Basen untersucht, nämlich der zweiwertigen Kationenbasen. Schon früher wurde auf die ausserordentlich starke Wirkung solcher Basen hingewiesen, eine Wirkung, die viel zu gross ist, um durch Gleichung (1) mit den obengenannten G_2-Werten dargestellt werden zu können. Durch das weitere Studium dieser Kationenbasen haben wir den früheren Befund bestätigen können. Trotzdem die katalytische Wirkung eine viel grössere ist als die in den früheren Fällen gefundene, hat es sich doch gezeigt, dass eine Gleichung wie (1) auch in diesem neuen Gebiet den Tatsachen entspricht.

Die Basen, die in unseren Versuchen zur Verwendung kamen, waren solche, die gebildet werden, wenn dreiwertige Aquoionen in Wasser eine Säuredissoziation erleiden. Der Säurecharakter, z. B. des Roseokobaltiions, zeigt sich in wässeriger Lösung durch die Reaktion:

$$\underset{(S_1)}{\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{+++}} + \underset{(B_2)}{H_2O} \rightarrow \underset{(B_1)}{\left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{++}} + \underset{(S_2)}{H_3O^+}, \qquad (2)$$

in der die den Aquoionen entsprechenden Hydroxoionen gebildet werden. Dieses Schema entspricht dem allgemeinen Schema eines doppelten Säure-Basegleichgewichts[1]), in dem S_1—B_1 und S_2—B_2 als zwei Paare korrespondierender Säure-Basensysteme auftreten. Eine Reihe von Aquoionen in wässeriger Lösung reagieren („dissoziieren") in dieser Weise und liefern dadurch die katalytisch wirksamen korrespondierenden Basen (B_1).

Wenn Nitramid anwesend ist, wird es sich auf Grund seiner Säureeigenschaften an der Gleichgewichtseinstellung beteiligen, und es stellt sich das folgende Gleichgewicht ein:

$$\left[Co\begin{matrix}H_2O\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{+++} + HN_2O_2^- \rightleftarrows \left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{++} + H_2N_2O_2. \qquad (3)$$

Wenn wir mit dem Obigen übereinstimmend die Nitramidzersetzung als eine Basekatalyse auffassen und somit die Geschwindigkeit derselben durch die Gleichung

$$v = k_1 c_N c_y$$

[1]) Acid and Basic Catalysis, S. 288.

ausdrücken, wo c_N die Nitramidkonzentration und c_y die Hydroxoionenkonzentration bedeuten, so ist es klar auf Grund des klassischen Massenwirkungsgesetzes, dass auch die Gleichung

$$v = k_2 c_N - c_R,$$

wo c_N- die Nitramidionenkonzentration und c_R die Roseoionenkonzentration bedeuten, den Reaktionsverlauf wiedergeben wird. Die Reaktion lässt sich also ebensogut als eine säurekatalytische Zersetzung des Nitramidions wie als eine basenkatalytische Zersetzung des Nitramidmoleküls deuten. Auch auf Grund der neueren Theorie der Geschwindigkeit von Ionenreaktionen, in welcher die Aktivitätskoeffizienten der Ionen und des kritischen Komplexes berücksichtigt werden muss, ist es unmöglich, kinetisch zwischen diesen beiden Auffassungen zu unterscheiden[1]). Gerade wegen der Gleichwertigkeit der Auffassungen ist aber kein Grund vorhanden, von der ursprünglichen Deutung der Nitramidreaktion als einem Fall der Basenkatalyse abzuweichen, und es soll in der Formulierung unserer Ergebnisse an dieser Auffassung auch hier festgehalten werden.

2. Die Stärkekonstanten der Säure-Basensysteme.

Die Kenntnis der Stärkekonstanten der als Katalysatoren wirkenden Basen ist notwendig nicht nur für die Prüfung der Gleichung (1), sondern überhaupt für die Bestimmung der Katalysekonstanten derselben. Dies rührt daher, dass die Reaktion aus Gründen, die unten (Abschn. 3) angegeben werden sollen, in recht saurer Lösung verlaufen muss. Es ist dann das Aquo-Hydroxosystem ganz vorwiegend in der sauren Form anwesend. Die stöchiometrische Konzentration gibt dann praktisch die Aquoionenkonzentration an, und die Hydroxoionenkonzentration ist daraus nur mit Hilfe der Stärkekonstante des Säure-Basensystems zu berechnen.

Die Stärkekonstanten der in dieser Arbeit angewandten Aquoionen haben wir in einer früheren Veröffentlichung angegeben[2]). Wir benutzten die daselbst angeführten Daten mit unbedeutlichen Änderungen. Dieselben beziehen sich vornehmlich auf die Form der Gleichung, die die Abhängigkeit der Säurestärke von der Salzkonzentration angibt, indem es notwendig war, in einigen Fällen diese Gleichung über ein grösseres Konzentrationsintervall als früher angegeben anzu-

[1]) Acid and Basic Catalysis, S. 262. [2]) Brönsted und Volqvartz, Z. physikal. Ch. **134**, 97. 1928.

wenden. Über die Theorie der Konzentrationsabhängigkeit sei auf die frühere Arbeit verwiesen. Es sei hier nur daran erinnert, dass die Dissoziationskonstante K_c einer Säure in verdünnter Lösung durch die Gleichung

$$\log K_c = \log K_a - z_B\sqrt{\mu} + B\mu \qquad (4)$$

gegeben werden kann, wo K_a die Konstante in unendlicher Verdünnung, μ die Ionenstärke, B eine individuelle Konstante und z_B die Wertigkeit (mit Vorzeichen gerechnet) der korrespondierenden Base bedeuten. Weil es sich hier um dreiwertige Kationensäuren handelt, ist für z der Wert $+2$ einzusetzen.

In dem etwas grösseren Konzentrationsbereich der hier zu beschreibenden Versuche haben wir gefunden, dass die folgende Gleichung anwendbar ist:

$$\log K_c = \log K_a - z_B\mu^{1/2} + B\mu + D\mu^{3/2}, \qquad (5)$$

in der für die Koeffizienten die in Tabelle 1 für die verschiedenen Säuren angeführten Werte eingeführt werden müssen. Die Daten sind für 15° C gültig.

Tabelle 1.

Säure	$K_a \cdot 10^6$	B	D
1. Roseorhodiumion	1·38	− 1·0	− 0·9
2. Roseokobaltiion	2·04	− 1·0	− 0·9
3. Diaquotetramminkobaltiion .	6·03	− 1·0	− 0·9
4. Triaquotriamminkobaltiion .	18·8	− 2·50	+ 0·8
5. Aluminiumion	11·2	− 5·7	+ 7·2
6. Chromiion	126	− 5·7	+ 7·2
7. Ferriion	6300	− 5·7	+ 7·2

Die Berechnung der Dissoziationsverhältnisse der Aquoionen in den unten mitgeteilten Versuchen ist mit Hilfe der Gleichung (5) und der in Tabelle 1 angeführten Koeffizienten angeführt.

3. Einfluss der Acidität auf die Gleichgewichtsverhältnisse und den Reaktionsverlauf.

Die Nitramidzersetzung verläuft unter gewöhnlichen Umständen als eine einfache Reaktion erster Ordnung. Wegen des sauren Charakters der Verbindung kann der Umstand, dass Nitramid während des Versuchs verschwindet und dadurch die Acidität vermindert wird, Abweichungen veranlassen. Bei genügend hoher Säurekonzentration ist dieser Einfluss jedoch verschwindend, und solche Versuche sind daher zur Feststellung der katalytischen Koeffizienten am besten ge-

eignet. Wenn man mit den schwächeren Säuren, den „Monoaquoionen", arbeitet, wird der einfache Reaktionsverlauf nur dann beobachtet, wenn recht starke Lösungen benutzt werden oder wenn extra Säure zugesetzt wird. Die Hexaaquoionen sind so stark sauer, dass die beobachteten Konstanten hier immer erster Ordnung waren.

Die Wirkung veränderlicher Acidität ist eine doppelte. Erstens wird die Katalysatorkonzentration verändert. Man beobachtet bei steigendem Säurezusatz abnehmende Katalyse, bis bei hoher Säurekonzentration die langsame „spontane" Zersetzung erreicht wird. Zweitens ändert sich die elektrolytische Dissoziation des Nitramids, was eine Geschwindigkeitsänderung verursacht, indem das Nitramidanion schneller zerfällt als das undissoziierte Nitramidmolekül. Diese Wirkung ist leicht zu berechnen auf Grundlage der Dissoziationskonstante, deren Wert bei 15° $K = 2{\cdot}55 \cdot 10^{-7}$ beträgt[1]) in Verbindung mit der Beobachtung, dass eine 0·01 mol. Nitramidlösung in Wasser um etwa 10% schneller zerfällt als in 0·01 norm. *HCl*. Daraus berechnet man, dass das Ion sich etwa 20mal schneller als das Säuremolekül zersetzt. Um dem Einfluss einer Zersetzung des Nitramidanions zu entgehen, müssen die Lösungen somit mindestens $2 \cdot 10^{-4}$ in bezug auf Wasserstoffionen sein. Praktisch haben wir schon bei $c_{H^+} = 10^{-4}$ dieselbe Geschwindigkeit gefunden wie in Lösungen höherer Acidität.

Der Einfluss der fortschreitenden Nitramidzersetzung auf die Geschwindigkeit, d. h. auf die Konzentration des Katalysators, berechnet sich aus der Formel:

$$y = \frac{\sqrt{\frac{h^2}{4} + K_1 c_1 + K_2 c_2} - \frac{h}{2}}{1 + \frac{K_2 c_2}{K_1 c_1}}, \qquad (6)$$

wo K_1 und K_2 die Dissoziationskonstanten des Aquoions und des Nitramids, c_1 und c_2 die Konzentrationen derselben, h die Konzentration zugesetzter starker Säure und y die Hydroxoionkonzentration bedeuten. Wir berechnen hieraus für eine 0·005 mol. Roseosalzlösung, zu der verschiedene Mengen starker Säure zugesetzt werden, die Wirkung des Nitramids in 0·01 mol. Lösung (die in allen Versuchen angewandte Anfangskonzentration) auf die Konzentration der Hydroxoionen, indem wir $K_1 = 10^{-6}$ und $K_2 = 2{\cdot}5 \cdot 10^{-7}$ in Formel (6) einführen. Die Resultate der Rechnung sind in Tabelle 2 verzeichnet.

[1]) Brönsted und King, J. Am. chem. Soc. **49**, 193. 1927.

Tabelle 2.

c_1	h	c_2	$10^5 \cdot y$
0·005	0	0	7·0
0·005	0	0·01	5·7
0·005	0·0001	0	3·5
0·005	0·0001	0·01	3·3
0·005	0·0002	0	2·2
0·005	0·0002	0·01	2·2

Es erhellt aus diesen Zahlen, dass, wenn keine starke Säure zugefügt worden ist, die Konzentration des Katalysators von Anfang ($c_2 = 0{\cdot}01$) bis Ende ($c_2 = 0$) des Versuchs um etwa 20 % zunimmt. Die Reaktion zeigt also keinen monomolekularen Verlauf. Ist die Konzentration zugesetzter starker Säure 0·0001, zeigt sich nur eine Änderung von 6 %, und bei der doppelten Säurekonzentration ist die Wirkung zu vernachlässigen.

Wir haben diese Schlussfolgerungen im grossen und ganzen bestätigen können. Aus den nichtmonomolekularen Versuchen liess sich die Geschwindigkeitskonstante nicht so genau berechnen wie aus den einfachen Reaktionen erster Ordnung, und wir haben daher unsere Berechnungen vornehmlich auf solche Versuche gestützt, in denen genügend Säure anwesend war, um den einfachen Reaktionsverlauf zu sichern.

4. Die Versuchsergebnisse.

Zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde dieselbe, auf Druckmessung basierte Methode wie in „Nitramidkatalytische Studien. II“ verwendet.

Eine besonders umfassende Reihe von Versuchen wurde mit dem Roseokobaltiion unter variierenden Bedingungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind unten in Serien geordnet nach den benutzten Roseosalzpräparaten. Die verwendeten Roseosalze waren Nitrat und Perchlorat. Die Lösungen enthielten ausserdem starke Säure, Salzsäure, Salpetersäure oder Überchlorsäure. Bisweilen wurden auch Salze hinzugefügt, um den Einfluss der Ionenstärke, die theoretisch berechenbar ist, zu untersuchen.

Um den Gang der Berechnung der Katalysekonstante des Hydroxoions zu zeigen, haben wir in Tabelle 3 die Einzelheiten einer Versuchsreihe aufgeführt. In der zweiten und dritten Spalte der Tabelle ist die Molarität m des Roseosalzes, in diesem Falle des Nitrats, und die der zugesetzten Säure angeführt. Dann folgt die Quadratwurzel der Ionenstärke, wonach der in der fünften Spalte angeführte

Wert der Dissoziationskonstante K_c des Roseoions nach Tabelle 1 berechnet worden ist. In der sechsten Spalte steht die Konzentration des Hydroxoions, aus K_B und der Salzsäurekonzentration berechnet, und dann folgt die beobachtete Geschwindigkeitskonstante des Versuchs. Um daraus die zuletzt angeführte molare Katalysekonstante k_1 zu berechnen, ist die Formel

$$k_1 = \frac{k - 0{\cdot}00038}{y}$$

benutzt, indem von der beobachteten Konstante die Konstante der „spontanen" Zersetzung 0·00038 abgezogen werden muss.

Die Geschwindigkeitskonstante k ist hier und im folgenden in Übereinstimmung mit den kinetischen Gleichungen (6) bis (12) in der I. Mitteilung berechnet worden. Alle Messungen sind bei 15° C ausgeführt.

Tabelle 3.

Katalyse in Roseokobaltnitratlösungen. Versuchsreihe E.

Versuch Nr.	m	HCl	$\sqrt{\mu}$	$\log K_c$	$y \cdot 10^5$	k	k_1
37	0·0099	0·002	0·248	$\bar{7}$·889	0·383	0·00109	433
38	0·00495	0·001	0·175	$\bar{7}$·996	0·488	0·00125	410
39	0·00248	0·0005	0·124	$\bar{6}$·080	0·585	0·00147	433
40	0·0149	0·003	0·304	$\bar{7}$·820	0·328	0·00101	444
41	0·0099	0·002	0·248	$\bar{7}$·889	0·383	0·00110	436
42	0·00495	0·001	0·175	$\bar{7}$·996	0·488	0·00126	418
						Mittel:	429

Die Ergebnisse sämtlicher monomolekularen Versuche, in denen die Roseoionenkonzentration von 0·001 bis 0·01 und die Konzentration zugesetzter starker Säure von 0·0002 bis 0·001 variiert wurde, sind in Tabelle 4 verzeichnet.

Tabelle 4. Katalyse in Roseokobaltsalzlösungen. Mittelwerte der einzelnen Versuchsreihen.

Versuchsreihe	Zahl der Versuche	Roseosalz	Säure	k_1
D	5	ClO_4	HCl	455
E	6	NO_3	HCl	429
F	3	NO_3	HNO_3	457
G	6	ClO_4	HNO_3	435
H	1	NO_3	HNO_3	451
I	1	ClO_4	$HClO_4$	453
K	4	NO_3	HNO_3	455
			Mittel:	449

Wir haben ausserdem eine grosse Zahl von Bestimmungen in Roseosalzlösungen ausgeführt, bei welchen die Acidität geringer war und wo eine Zunahme der Konstante mit fortschreitender Reaktion gefunden wurde. Die Erklärung dieses Befundes ist oben gegeben. Der Verlauf stimmt im grossen und ganzen mit der Theorie überein. Es ist aber für die Berechnung der Konstante nicht nötig, Einzelheiten mitzuteilen. In den folgenden Tabellen sind die mit den anderen Aquoionen erhaltenen Resultate aufgeführt. Zunächst geben wir die Daten einiger Versuche mit Roseorhodiumnitrat.

Tabelle 5. Katalyse in Roseorhodiumnitratlösung.

Nr.	m	HNO_3	$\sqrt{\mu}$	$\log K_c$	$y \cdot 10^5$	k	k_1
93	0·008	0·001	0·222	$\bar{7}$·756	0·454	0·00117	401
90	0·005	0·001	0·176	$\bar{7}$·826	0·334	0·00095	395
91	0·005	0·0005	0·175	$\bar{7}$·828	0·660	0·00150	393
							Mittel: 396

Tabelle 6. Katalyse in Diaquokobaltnitratlösungen.

Nr.	m	HNO_3	$\sqrt{\mu}$	$\log K_c$	$y \cdot 10^5$	k	k_1
44	0·02	0.005	0·353	$\bar{6}$·238	0·691	0·00137	333
43	0·02	0·002	0·350	$\bar{6}$·241	1·73	0·00287	333
45	0·01	0·002	0·250	$\bar{6}$·356	1·126	0·00198	328
46	0·01	0·001	0·247	$\bar{6}$·360	2·24	0·00373	345
47	0·005	0·001	0·176	$\bar{6}$·464	1·43	0·00228	307
48	0·005	0·0005	0·175	$\bar{6}$·466	2·73	0·00432	322
49	0·0025	0·0005	0·125	$\bar{6}$·548	1·69	0·00260	308
50	0·0025	0·00025	0·124	$\bar{6}$·550	3·06	0·00476	330
51	0·02	0·004	0·352	$\bar{6}$·239	0·865	0·00169	349
							Mittel: 328

In den Versuchen mit dem Triaquotriamminkobaltion wurden zur Darstellung der Lösungen die beiden Modifikationen des Dichrochlorids, wie in unserer oben zitierten Arbeit[1]) näher beschrieben, angewandt. Die Zahlen der ersten Abteilung der Tabelle 7 (Versuch Nr. 79 bis 83) beziehen sich auf die aus der β-Modifikation, die übrigen auf die aus der α-Modifikation des Salzes erhaltenen Lösungen (in den Versuchen Nr. 84 bis 88 war die zugesetzte Säure HCl, in den übrigen HNO_3). Der gefundene Unterschied in den beiden Versuchsreihen hat kaum eine reale Bedeutung.

[1]) Brönsted und Volqvartz, Z. physikal. Ch. 134, 97. 1928.

Tabelle 7. Katalyse in Triaquotriamminchloridlösungen.

Nr.	m	$HNO_3(HCl)$	$\sqrt{\mu}$	log K_c	$y \cdot 10^5$	k	k_1
79	0·067	0·002	0·257	$\bar{6}$·908	4·22	0·00286	135
78	0·0107	0·001	0·255	$\bar{6}$·910	8·00	0·00508	135
82	0·00537	0·002	0·185	$\bar{6}$·983	2·54	0·00166	118
80	0·00537	0·001	0·182	$\bar{6}$·986	4·91	0·00306	126
81	0·00537	0·0005	0·181	$\bar{6}$·087	8·68	0·00550	136
83	0·00537	0·00025	0·180	$\bar{6}$·989	13·2	0·00800	133
						Mittel:	130
84	0·0107	0·001	0·255	$\bar{6}$·910	8·00	0·00584	157
87	0·00537	0·002	0·185	$\bar{6}$·983	2·54	0·00189	137
85	0·00537	0·001	0·182	$\bar{6}$·986	4·91	0·00332	138
86	0·00537	0·005	0·181	$\bar{6}$·987	8·68	0·00570	141
88	0·00537	0·00025	0·180	$\bar{6}$·988	13·2	0·00850	141
126	0·005	0·002	0·179	$\bar{6}$·989	2·40	0·00177	133
127	0·005	0·001	0·176	$\bar{6}$·992	4·65	0·00314	137
						Mittel:	141
						Mittel der beiden Reihen:	135

Die zur Bestimmung der Katalyse des Aluminiumions benutzten Lösungen waren aus einem Aluminiumchloridpräparat dargestellt, das einen geringen Überschuss von Salzsäure enthielt. Die Konzentration an *Al* und *HCl* wurde in der Weise bestimmt, dass ein Überschuss von Natriumoxalodinitrodiamminkobaltiat zur Lösung zugesetzt wurde, wodurch alles *Al* als Salz des zugesetzten Anions ausfiel[1]). Im Filtrat wurde danach die Menge des komplexen Anions in gewöhnlicher Weise und die Menge der Säure durch Titrierung mit *NaOH* und Bromthymolblau als Indicator bestimmt. Diese Methode lässt sich überhaupt für die Ermittlung der Zusammensetzung, speziell des stöchiometrischen Gehalts an freier Säure im „hydrolysierenden" Salz vieler dreiwertiger Kationen, benutzen.

Die Ergebnisse der Aluminiumversuche waren folgende:

Tabelle 8. Katalyse in Aluminiumchloridlösungen.

Nr.	m	HCl	$\sqrt{\mu}$	log K_c	$y \cdot 10^5$	k	k_1
97	0·00982	0·01007	0·263	$\bar{6}$·785	0·595	0·00064	103
99	0·00982	0·00506	0·253	$\bar{6}$·789	0·188	0·00093	107
100	0·00982	0·00205	0·247	$\bar{6}$·792	2·92	0·00190	121
95	0·00982	0·00105	0·245	$\bar{6}$·793	5·48	0·00364	137
96	0·00982	0·00105	0·245	$\bar{6}$·793	5·48	0·00361	136
						Mittel:	121

[1]) Vgl. Brönsted und Volqvartz, Z. physikal. Ch. **134**, 97. 1928.

Die Versuche zeigen einen Gang mit veränderter Acidität. In einer anderen Versuchsreihe wurde der Cäsiumaluminiumalun benutzt, um Lösungen wohldefinierter Acidität zu erhalten. Die Resultate, die damit gefunden wurden, waren aber um 30% niedriger als die in Tabelle 8 angeführten. Die für Aluminium angegebene katalytische Konstante ist unsicherer als die der übrigen Ionen.

In den Versuchen mit dem Hexaquochromiionen wurden dieselben Präparate von Chromichlorid benutzt wie in unserer früheren Arbeit.

Tabelle 9. Katalyse in Hexaaquochromichloridlösungen.

Nr.	m	HCl	$\sqrt{\mu}$	$\log K_c$	$y \cdot 10^5$	k	k_1
67	0·01	0·002	0·248	$\bar{5}$·843	29·5	0·00419	29·8
66	0·01	0·001	0·244	$\bar{5}$·844	45·7	0·00650	30·9
70	0·005	0·005	0·187	$\bar{5}$·879	7·36	0·00134	30·2
68	0·005	0·002	0·178	$\bar{5}$·885	17·07	0·00272	31·6
69	0·005	0·001	0·174	$\bar{5}$·887	28·4	0·00428	31·7
71	0·005	0·0005	0·172	$\bar{5}$·888	39·6	0·00608	33·2
74	0·0025	0·0025	0·132	$\bar{5}$·918	7·78	0·00148	32·8
72	0·0025	0·0010	0·125	$\bar{5}$·924	16·8	0·00276	32·6
73	0·0025	0·0005	0·121	$\bar{5}$·928	25·25	0·00410	34·0
75	0·0025	0	0·119	$\bar{5}$·930	41·9	0·00711	37·0
76	0·0010	0	0·074	$\bar{5}$·980	26·2	0·00452	36·4

Mittel: 32·7

Von Ferrisalzlösungen wurden zwei untersucht, eine Chlorid- und eine Nitratlösung. In diesen Lösungen wurde der Säureüberschuss in derselben Weise bestimmt wie in den Versuchen mit Aluminiumchlorid. Die erste Abteilung der Tabelle 10 (Versuch Nr. 115 bis 120) bezieht sich auf Chlorid- und *HCl*-Zusatz, die übrigen auf Nitratlösungen und HNO_3-Zusatz.

Tabelle 10. Die Katalyse in Ferrisalzlösungen.

Nr.	m	HCl/HNO_3	$\sqrt{\mu}$	$\log K_c$	$y \cdot 10^5$	k	k_1
115	0·00954	0·01005	0·25	$\bar{3}$·542	2·12	0·00210	1·87
119	0·00954	0·00755	0·244	$\bar{3}$·545	2·47	0·00253	2·01
116	0·00954	0·00505	0·238	$\bar{3}$·549	2·93	0·00310	2·14
117	0·00954	0·00205	0·228	$\bar{3}$·554	3·67	0·00414	2·36
120	0·00954	0·00105	0·225	$\bar{3}$·556	3·98	0·00468	2·49
118	0·00954	0·00005	0·221	$\bar{3}$·558	4·23	0·00519	2·56

Mittel: 2·24

Tabelle 10 (Fortsetzung).

Nr.	m	$HCl(HNO_3)$	$\sqrt{\mu}$	$\log K_a$	$y \cdot 10^5$	k	k_1
166	0·00954	0·0101	0·25	$\bar{3}$·542	2·11	0·00228	2·08
167	0·00954	0·00507	0·238	$\bar{3}$·549	2·93	0·00321	2·23
170	0·00954	0·00206	0·228	$\bar{3}$·554	3·67	0·00420	2·40
171	0·00954	0·00005	0·221	$\bar{3}$·558	4·32	0·00512	2·53

Mittel: 2·31

Mittel der beiden Reihen: 2·28

5. Diskussion der Ergebnisse.

Als Hauptergebnis der im vorigen beschriebenen Versuche hat sich ergeben, dass die zweiwertigen positiven Hydroxoionen die Nitramidzersetzung sehr stark katalysieren, und dass die Katalysekonstanten mit der Stärke der Ionen als Basen zunehmen. Die Wirkung der Hydroxoionen im Vergleich mit früher untersuchten Katalysatoren wird durch die folgenden Zahlen illustriert, wo die katalytische Wirkung (k_1) zweier Hydroxoionen mit der Wirkung anderer Basentypen von ähnlicher Basenstärke zusammengestellt ist.

Tabelle 11.

Base	K_S	k_1	Verhältnis
$\left[Co\begin{matrix}OH\\(NH_3)_5\end{matrix}\right]^{++}$	$2 \cdot 10^{-6}$	449	250
$C_2H_4(COO^{--})_2$	$2 \cdot 10^{-6}$	1·8	
$\left[Fe\begin{matrix}OH\\(H_2O)_5\end{matrix}\right]^{++}$	$6{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$	2·3	290
$H_2PO_4^-$	$8{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	$7{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$	

Die Wirkung der positiv geladenen Basen ist also 200- bis 300mal grösser als die Wirkung der negativen. Um die wichtige Frage beantworten zu können, ob die Beziehung (1), die in den früheren Versuchen als zutreffend gefunden wurde, auch für diese weit wirksameren Katalysatoren gültig ist, sind die K- und k-Werte in Tabelle 12 zusammengestellt und die Logarithmen derselben in Fig. 1 durch die untere Punktreihe graphisch wiedergegeben.

Tabelle 12.

Die Stärkekonstanten K_S, (K_a) der Aquoionen und die Katalysenkonstanten k_1 der entsprechenden Hydroxoionen.

Säure	p	$K_S \cdot 10^6$	$\log K_S$	k_1	$\log k_1$
Roseorhodiumion .	2	1·38	$\bar{6}$·140	396	2·598
Roseokobaltiion . .	2	2·04	$\bar{6}$·310	449	2·652
Diaquokobaltiion . .	4	6·03	$\bar{6}$·78	328	2·516
Triaquokobaltiion .	6	18·8	$\bar{5}$·275	135	2·130
Aluminiumion	12	11·2	$\bar{5}$·05	121	2·083
Chromiion	12	126	$\bar{4}$·10	32·7	1·515
Ferriion	12	6300	$\bar{3}$·80	2·28	0·358

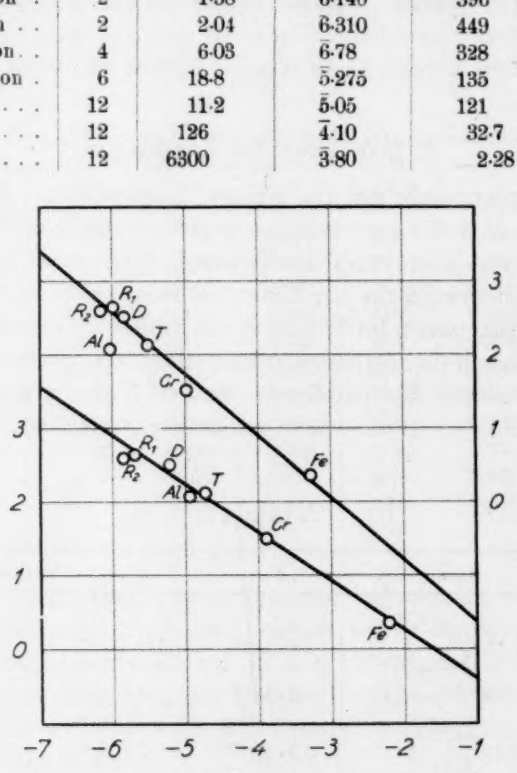


Fig. 1.

R_1 = Roseokobaltiion. R_2 = Roseorhodiumion. D = Diaquokobaltiion.
T = Triaquokobaltiion. Al = Aluminiumion. Cr = Chromiion. Fe = Ferriion.

Aus der Fig. 1 ist ersichtlich, dass der Zusammenhang zwischen $\log K_S$ und $\log k_1$, die als Abscisse bzw. Ordinat eingetragen sind, tatsächlich annähernd geradlinig ist. Die Neigung der Geraden ist etwa 0·66; demgemäss würde der Exponent der Gleichung (1) in diesem Falle gleich 0·66 sein. Dabei ist aber noch keine statistische Korrektion eingeführt.

Die Theorie der statistischen Beeinflussung in der sauren und basischen Katalyse ist am anderen Orte[1]) entwickelt worden. Für die basische Katalyse wurde da die Gleichung aufgestellt:

$$k_1 = G_2 K_B^{1-x} q^x p^{1-x}, \tag{8}$$

wo G_2 eine für die Gruppe gültige Konstante, K_B die Stärkekonstante des basischen Katalysators, q die Zahl der für die Fixierung des Protons gleichwertigen Angriffsstellen im Basenmolekül, p die Zahl der „sauren" Protonen in dem dem Katalysator korrespondierenden Säuremolekül und x eine ebenfalls für die Gruppe konstante Zahl zwischen 0 und 1 bedeuten.

q hat hier überall den Wert 1. Für p haben wir die Werte benutzt, die in Tabelle 12 angeführt sind. Es ist hierbei angenommen, dass die ammoniakfreien Ionen in wässeriger Lösung als Hexaquoverbindungen auftreten. Wenn wir für K_B den reziproken Wert der Säurekonstante K_S einführen, kann Gleichung (8) folgendermassen geschrieben werden:

$$k_1 \left(\frac{K_S}{p}\right)^{1-x} = G_2 \tag{9}$$

oder

$$\log k_1 + (1-x)(\log K_S - \log p) = \log G_2. \tag{10}$$

Stellen wir den Inhalt dieser Gleichung graphisch dar, indem wir $\log K_S - \log p$ als Abszisse und $\log k_1$ als Ordinate abtragen, wobei die Werte dieser Grössen aus Tabelle 12 entnommen werden, so ergibt sich ein Punktsystem, das annähernd durch eine Gerade dargestellt werden kann. Man ersieht aus der oberen Punktreihe der Fig. 1, die diese Gleichung darstellt, dass

$$\log G_2 = -2{\cdot}35$$
$$1-x = 0{\cdot}84.$$

Hier muss jedoch bemerkt werden, dass der Wert für Aluminium mit den übrigen nur schlecht stimmt.

Von der oberen Geraden in Fig. 1 ausgehend, finden wir für die statistisch korrigierte Katalysenkonstante

$$k_b = G_2 K_B^{1-x} = \frac{k_1}{p^{1-x}} \tag{11}$$

den Ausdruck:

$$k_b = 0{\cdot}0045\, K_B^{0{\cdot}84}. \tag{12}$$

[1]) Acid and Basic Catalysis, S. 322.

Wenn wir diese Gleichung mit den früher gefundenen:

$$k_b = 0{\cdot}000062\, K_B^{0{\cdot}83} \tag{13}$$

$$k_b = 0{\cdot}00017\, K_B^{0{\cdot}75}, \tag{14}$$

von welchen (13) für Anionenbasen und (14) für elektrisch neutrale Basen gültig gefunden wurden, vergleichen, so ergibt sich als wichtiges Resultat, dass die Exponenten in dieser Gleichung nahezu gleich sind, d. h. die Neigung der $\log K_B$-$\log k_1$-Geraden ist praktisch gleich. Der Koeffizient G_2 ist aber, wie schon aus den Daten der Tabelle 11 hervorgeht, für die hier untersuchten positiven Ionen viel grösser als in den früheren Fällen. Offenbar steigt G_2 mit der positiven Ladung des basischen Katalysators. Dies ist auch theoretisch vorgesehen worden[1]). Im Falle der zweiwertigen Kationenbasen ist aber die Wirkung der wachsenden positiven Ladung viel stärker als beim Übergang von negativen zu elektroneutralen Basen.

Zusammenfassung.

Das früher entdeckte Verhalten, dass Nitramid in wässeriger Lösung durch Basen katalytisch zersetzt wird, ist durch Untersuchungen über zweiwertige Kationenbasen bestätigt worden.

Die Abhängigkeit der Katalysenkonstante der Kationenbasen von den Stärkekonstanten derselben ist nach statistischer Korrektion durch die Gleichung

$$k_b = G_2 K_B^{0{\cdot}84}$$

darstellbar. Diese ist mit der entsprechenden Gleichung für die Wirkung der früher untersuchten Basen übereinstimmend, namentlich ist der Exponent in allen Fällen annähernd derselbe. Der Faktor G_2 ist aber für die zweiwertigen Kationenbasen viel grösser als für die früher untersuchten Katalysatoren.

Die Ergebnisse sind als eine Bestätigung der allgemeinen Theorie der sauren und basischen Katalyse aufzufassen.

[1]) Acid and Basic Catalysis, S. 327.

Über den Becquerel-Effekt. IV.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem Photochemisch-Photographischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Kopenhagen.)

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 31.)

Die Darstellung der Kupferoxydelektroden wird beschrieben. Es wird eine durchgreifende Übereinstimmung des echten BECQUEREL-Elements mit dem von mir beschriebenen künstlichen nachgewiesen, besonders in bezug auf die Polarisation der Elektrode (Potential, Stromstärke, Spannungsverteilung, innerer Widerstand), der Einstellungsgeschwindigkeit und der Form der Aufladungskurve.

Einleitung.

In der vorigen Abhandlung dieser Reihe[1]) wurde auf Grund der Auffassung des BECQUEREL-Effekts als ein lichtelektrischer Leitfähigkeitseffekt und mit Hilfe eines künstlichen BECQUEREL-Elements nachgewiesen, dass das Kupferoxyd der „Kupferoxydelektrode" schon im Dunkeln eine beträchtliche Leitfähigkeit besitzt, und dass die Leitfähigkeitserhöhung durch Bestrahlung der Lichtintensität proportional ist. Diese Dunkelleitfähigkeit des Kupferoxyds habe ich übrigens schon früher[2]) direkt nachgewiesen. In dieser Abhandlung soll das künstliche BECQUEREL-Element weiter dazu benutzt werden, die bisher beobachteten Eigentümlichkeiten des echten Elements nachzuahmen, um die genannte Auffassung noch mehr zu sichern.

Darstellung der Elektroden.

Bisher sind gewöhnlich die „Kupferoxydelektroden" durch einfaches Erhitzen eines Kupferbleches in oder über einem Bunsenbrenner dargestellt worden, während die Rückseite in irgendeiner Weise mit einer isolierenden Schicht bedeckt worden ist. In dieser Weise sind auch die meisten der von mir untersuchten Elektroden hergestellt worden. Man erhält auf diese Weise eine sehr dünne, braunviolette Schicht von Kupferoxyd, deren Dicke, Porosität und

[1]) Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 341. 1931. [2]) Z. physikal. Ch. 131, 209. 1927.

übrige Eigenschaften mit der Stärke und der Dauer der Erhitzung stark und in unkontrollierbarer Weise schwanken. Die geringe Dicke der Schicht ist auch die Ursache dafür, dass die Elektroden bei Polarisationsversuchen sehr schnell unbrauchbar werden, wie es aus GOLDMANNS und BRODSKYS Versuchen[1]) hervorgeht. Versucht man aber, durch längeres Erhitzen eine dicke, neutralgraue Oxydschicht herzustellen, so wird die Schicht brüchig und löst sich vom Blech ab. Nur nach der Methode von VAN DIJCK[2]), wonach eine blanke Platinelektrode galvanisch verkupfert und dann durch Erhitzung oxydiert wird, lässt sich eine neutralgraue Schicht herstellen.

Es hat sich gezeigt, dass die Ursache für das Abspringen der Schicht vom Kupferblech in der allzu schnellen Abkühlung liegt. Nimmt man die Erhitzung in einem elektrischen Muffelofen vor und lässt die oxydierte Elektrode bei aufgelegtem Deckel langsam, im Laufe von 1 bis 2 Stunden, abkühlen, ist es sehr wohl möglich, sehr dicke und schön neutralgraue Schichten herzustellen, die auch sehr starke und oftmals wiederholte Beanspruchungen aushalten. Während die Elektroden von GOLDMANN und BRODSKY schon nach etwa zehn Polarisierungen unbrauchbar wurden, habe ich mit einer neutralgrauen Elektrode 66 Polarisationsversuche durchführen können, und die Elektrode war am Schluss ebenso brauchbar wie am Anfang.

Zur Herstellung solcher Elektroden wird der Ofen bis unweit 400° C erhitzt und die vorher gereinigten Elektroden auf den Boden eingelegt. Sobald die Interferenzfarben (im Laufe von einigen Sekunden) die ganze Fläche überdeckt haben, wird der Strom abgestellt, der Deckel aufgesetzt und der Ofen sich selbst überlassen. Die Elektrode darf unter keinen Umständen herausgenommen werden, bevor der Ofen vollkommen kalt ist.

Weiter ist es gelungen, durch elektrolytische Oxydation sehr gute Elektroden darzustellen. Die Badflüssigkeit wird durch Kochen von 2 g Kupferoxyd mit 250 cm^3 Natronlauge von 38° Bé (110 g *NaOH*) während 1 Stunde und Verdünnung mit 750 cm^3 Wasser hergestellt. Die Temperatur muss zwischen 50° und 55° gehalten werden. Die Elektrolyse wurde in einem Kasten vorgenommen, der aus hart gelöteten Kupferblechstücken aufgebaut war und mit einem angelöteten Leitungsdraht versehen wurde. Für eine Elektrode von 5×4 cm Grösse sind die Dimensionen: Länge 7 cm, Breite 4 cm, Höhe 8 cm

[1]) Ann. Physik (4) **44**, 849. 1914. [2]) VAN DIJCK, Z. physikal. Ch. **120**, 282. 1926.

bequem brauchbar. Als Stromquelle diente ein Akkumulator. Das Elektrodenblech wird zunächst gut geputzt, wogegen die chemische Reinigung am besten vermieden wird, und darauf die Rückseite mit einer isolierenden Schicht, z. B. Picein, überzogen. Es wird dann möglichst symmetrisch in das Bad eingehängt. Anfänglich wird das Blech als Kathode, der Kasten als Anode verwendet, dann wird der Strom kommutiert und die Elektrolyse sodann beendet. Als Beispiel führe ich einen Versuch an:

Das Blech als	Zeit in Min.	Strom in Milliamp.	Temp. in Grad
Kathode	0	115	54
„	1	77	—
„	3	76	53
Anode	3·25	>116	—
Durch Verschiebung eines Rheostaten wurde die Stromstärke jetzt auf 116 Milliamp. fixiert, dann sich selbst überlassen			
Anode	11	116	—
„	12	114·8	—
„	12·25	99	—
„	12·5	69	—
„	12·75	63·2	—
„	13	63	—
„	14	63	52
„	15	62·9	—
„	16	62·9	—
„	17	62·6	—

worauf der Strom abgestellt wurde. Die Elektrode war jetzt mit einer prachtvoll sammetschwarzen Schicht bedeckt. Das Auswaschen nimmt, bei oftmaliger Erneuerung des Wassers, mehrere Tage in Anspruch. Die sodann dargestellte Elektrode ist recht lichtempfindlich und haltbar, die Schicht aber nicht so fest und kompakt wie bei den im Ofen oxydierten Elektroden.

Polarisation der Kupferoxydelektrode.

Wie GOLDMANN und BRODSKY gezeigt haben[1]), steigt die Potentialerhöhung für eine bestimmte Intensität mit zunehmender kathodischer Polarisation stark an. Die beiden Forscher fanden unter ihren

[1]) Ann. Physik (4) **44**, 849. 1914.

Versuchsbedingungen einen angenähert linearen Anstieg mit abnehmendem Dunkelpotential.

Auch bei der Polarisation der Elektrode zeigt sich die vollkommenste Übereinstimmung zwischen der echten und der künstlichen Elektrode. Zunächst zeigen die Fig. 1 und 2 die Relation

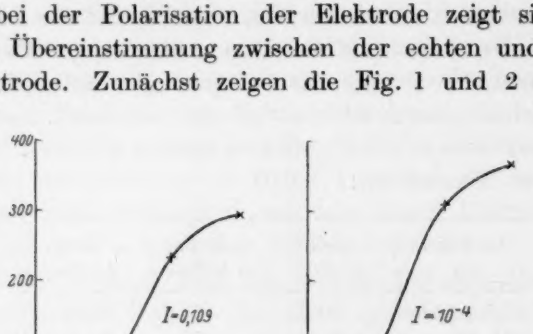


Fig. 1.

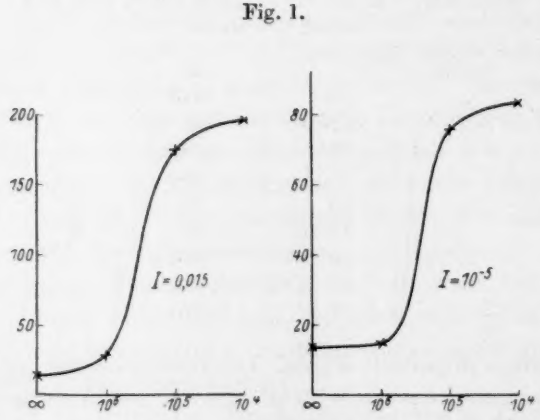


Fig. 2.

zwischen der Potentialerhöhung im Licht (Ordinaten) und dem Kurzschlusswiderstand w_2 (Abscissen) für zwei verschiedene Lichtstärken I bei der echten Elektrode (linksseitige Kurven) und für zwei entsprechende Kurzschlusswiderstände w_1 (zwischen A und B) bei der künstlichen Elektrode (rechtsseitige Kurven). Bei der letzteren war der Dunkelwiderstand w_1^0 (zwischen A und B) gleich $10^5\,\Omega$, und der Heber zwischen A und B enthielt 0·1 norm. Natriumacetat (Widerstand etwa $0{\cdot}3 \cdot 10^5\,\Omega$).

Bei der in Fig. 3 dargestellten Versuchsreihe war der Heber $A-B$ dicker als früher und enthielt 0·5 norm. Natriumacetat (Widerstand etwa $0{\cdot}04 \cdot 10^5\ \Omega$). Unter diesen Umständen erhält man ein deutliches Maximum der Potentialerhöhung bei $w_2 = 10^5\ \Omega$. Ähnliche Maxima sind zweimal mit der echten Elektrode beobachtet worden. Fig. 4 zeigt eine Versuchsreihe, wo die sekundäre Elektrode ein Zinnstab war, der direkt in die gleiche Küvette wie die Kupferoxydelektrode eingeführt wurde. Die Lösung war 0·01 norm. Kaliumnitrat. Fig. 5 entspricht einer Versuchsreihe mit Zink in Zinksulfat als sekundäre Elektrode, wie es auch in den übrigen hier besprochenen Versuchen der Fall war, aber mit einer anderen Kupferoxydelektrode. Die Lichtstärke war 1·0 (in den hier verwendeten, willkürlichen Einheiten), die Lösung 0·1 norm. Natriumacetat. Der Heberwiderstand zwischen den beiden Elektroden war hier sehr gross, die Stromstärke also gering, was aber offenbar ohne Bedeutung ist, denn die Stromstärke im Versuch auf Fig. 3 war grösser als in den entsprechenden Versuchen auf den Fig. 1 und 2, wo kein Maximum

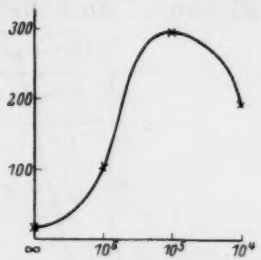


Fig. 3.

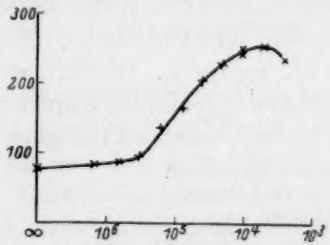


Fig. 4.

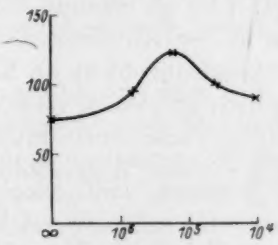


Fig. 5.

beobachtet wurde. Es ist also wohl erlaubt, den Schluss zu ziehen, dass die Elektrode (Nr. 40) in Fig. 5 einen geringeren Flüssigkeitswiderstand (in der Kupferoxydschicht) gehabt hat als die Elektrode (Nr. 42), die für die Versuche in Fig. 1 und 2 gedient hat. Da die Potentialerhöhung der unpolarisierten Elektrode Nr. 40 wesentlich grösser ist (75 Millivolt) als der entsprechende Wert für die Elektrode Nr. 42 (berechnet 47 Millivolt), ist der metallische Widerstand in der Kupferoxydschicht wahrscheinlich am grössten in der erstgenannten Elektrode.

Die Analogie zwischen der echten und der künstlichen Elektrode lässt sich noch weiter durchführen. In Fig. 6 sind aufgeführt: als Abszissen die Potentiale im Dunkeln (Kreise) bzw. im Licht (Kreuze), als Ordinaten die entsprechenden Stromstärken für die gleichen Messungsreihen wie oben in Fig. 1 und 2. Die linksseitigen Kurven beziehen sich auf die echten, die rechtsseitigen auf die künstlichen Elemente. Auch hier ist die Übereinstimmung sehr befriedigend.

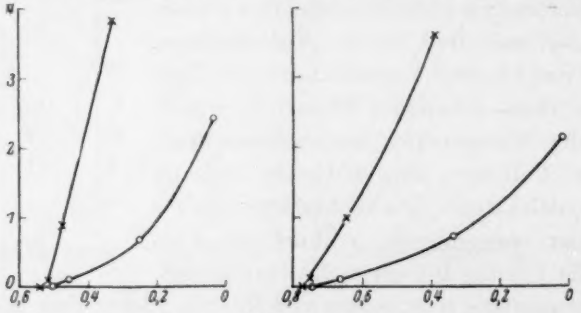


Fig. 6.

Wie die Stromstärken im einzelnen in der (künstlichen) Elektrode und im Element verteilt sind, wird durch die Tabellen 1 und 2 erläutert. i ist die gesamte Stromstärke im Element, i_1 der metallische Strom in der Kupferoxydschicht, i_2 der (elektrolytische) Strom in der Flüssigkeitsschicht im Kupferoxyd. $i = i_1 + i_2$. Die Stromstärken sind positiv gerechnet, wenn der negative Strom vom Kupfer (durch Kupferoxyd oder innere Flüssigkeit) bis zur äusseren Flüssigkeit geht. w_i ist der innere Widerstand im ganzen Element.

Dunkelheit.

Tabelle 1. Künstliches Element. $w_1^0 = 10^5\ \Omega$.

w_2	π_{Zn}	π_{BB}	π_{AB}	$i \cdot 10^5$	$i_1 \cdot 10^5$	$i_2 \cdot 10^5$	$w_i \cdot 10^{-5}$
∞	− 492·5	774·4	748·6	—	0·0258	− 0·0258	—
10^6	− 472·4	772·8	663·4	0·114	0·109	+ 0·005	0·93
10^5	− 387·3	750·4	332·4	0·720	0·418	+ 0·302	0·72
10^4	− 196·5	728·1	17·8	2·14	0·71	+ 1·43	0·48

Tabelle 1a. Echtes Element.

w_2	π_{Zn}	π_{Cu}	$i \cdot 10^5$	$w_i \cdot 10^{-5}$
∞	− 494	504	—	—
10^6	− 482	458	0·094	0·61
10^5	− 415	247	0·661	0·51
10^4	− 208	30	2·43	0·31

Licht.

Tabelle 2. Künstliches Element. $w_1^0 = 10^5\ \Omega$, $w_1 = 10^4\ \Omega$.

w_2	π_{Zn}	π_{BB}	π_{AB}	$i \cdot 10^5$	$i_1 \cdot 10^5$	$i_2 \cdot 10^5$	$w_i \cdot 10^{-5}$	$\Delta\pi^L_{AB}$
∞	− 492·5	775·2	772·4	—	0·0308	− 0·0308	—	23·8
10^6	− 471·1	769·1	755·7	0.123	0·148	− 0·025	0·31	92·3
10^5	− 348·8	727·3	643·3	0·992	0·925	+ 0·067	0·28	310·9
10^4	+ 23·4	667·9	385·0	3·62	3·12	+ 0·50	0·25	385·0

Tabelle 2a. Echtes Element. $I = 0{\cdot}109$.

w_2	π_{Zn}	π_{Cu}	$i \cdot 10^5$	$w_i \cdot 10^{-5}$	$\Delta\pi^L_{Cu}$
∞	− 492	539	—	—	35
10^6	− 482	515	0·100	0·16	57
10^5	− 393	478	0·869	0·19	231
10^4	− 53	323	3·82	0·17	294

Die Tabellen 1a und 2a enthalten die entsprechenden Daten für die echte Elektrode. In diesem Fall lässt sich natürlich nur die gesamte Stromstärke i, nicht aber i_1 und i_2 einzeln ermitteln.

Ein Vergleich der Tabellen 1 und 2 mit 1a und 2a zeigt zunächst, dass der innere Widerstand w_i des ganzen Elements sich in beiden Fällen in der gleichen Weise mit der Polarisierung ändert, indem er mit zunehmender Polarisierung kleiner wird. Weiter, dass der innere Widerstand durch Bestrahlung bzw. Kurzschluss w_1 in beiden Fällen kleiner wird.

Was die Stromverteilung betrifft, so ergibt sich, dass beim Kurzschluss durch $10^6\ \Omega$ (Tabelle 1) die Flüssigkeit in der Elektrode fast stromlos ist. Der ganze Strom geht durch die äussere Verbindung (bzw. *CuO*). Wird dann mit 10^{-4} reziproke Ohm „bestrahlt", geht immer noch ein beträchtlicher Bruchteil des gesamten Stromes rückwärts, wie es natürlich bei der gänzlich unpolarisierten Elektrode stets der Fall sein muss. Erst beim Kurzschluss durch $10^5\ \Omega$ (oder noch kleinere Widerstände) geht sowohl der metallische als der elektrolytische Strom in der gleichen Richtung.

Fig. 7 gibt eine Übersicht über die Spannungsverhältnisse im ganzen Element. Sie entspricht den vier Versuchen mit Kurzschluss $w_2 = 10^4\ \Omega$ aus den Tabellen 1 bis 2a. Die echte Elektrode ist links aufgezeichnet. In ihr lassen sich natürlich nur die Potentialsprünge *Cu* | äussere Flüssigkeit, *Zn* | $ZnSO_4$ und *Zn* | Natriumacetat direkt messen. *D* bedeutet „Dunkeln", *L* „Licht". Es wurde dabei angenommen, dass das Potential des Zinks (nicht aber der Potential-

sprung $Zn \mid ZnSO_4$) durch Bestrahlung unverändert bleibt. Unter dieser Voraussetzung, die jedenfalls angenähert richtig ist, ergibt sich, dass die Potentialerhöhung der Kupferoxydelektrode durch Bestrahlung teilweise dadurch zustande kommt, dass die Lösung ausserhalb der Kupferoxydschicht negativer wird. Wenn, wie es nach der Theorie sein soll, die Produktion an Hydroxylionen am Kupferoxyd im Lichte verstärkt wird, und das Kupferoxyd doch einigermassen unpolarisierbar sein soll, muss eben diese Negativierung der Lösung resultieren.

Bei der künstlichen Elektrode (rechts) lassen sich ausserdem auch die Potentialsprünge $A \mid$ innere Flüssigkeit und $B \mid$ äussere

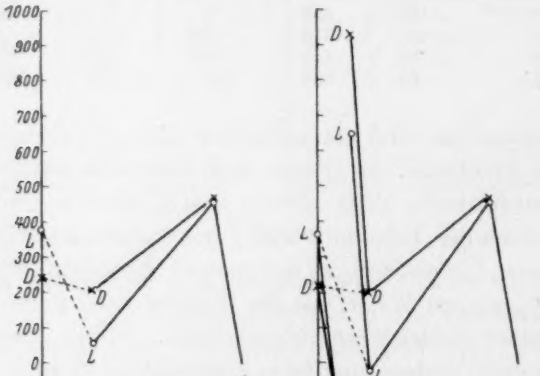


Fig. 7.

Flüssigkeit messen, wo A und B, wie früher auseinandergesetzt wurde, dem Kupfer bzw. Kupferoxyd entsprechen. Dabei ergibt sich, dass nicht allein A, gleich dem Kupfer, positiver wird, sondern auch, dass B negativer wird, wie es die Theorie für das Kupferoxyd verlangt. Die punktierten Linien zeigen die Potentialsprünge $A-B$, die den Potentialsprüngen $Cu \mid$ äussere Flüssigkeit entsprechen und auch ganz wie diese verlaufen. Also auch hier ist die Analogie vollkommen.

Die Form der Aufladungskurve.

Die Ähnlichkeit zwischen der echten und der künstlichen BECQUEREL-Elektrode ist bisher für den Einfluss der Lichtintensität und der Polarisation nachgewiesen worden. Sie streckt sich aber viel weiter, bis in die kleinsten Einzelheiten, die sich beim Arbeiten mit den Elektroden bemerkbar machen.

Die echte Elektrode ist, wie allgemein bekannt, nicht allein sehr launenhaft, sondern auch ziemlich labil. Besonders wenn Luft durchgeleitet wird, ist die Einstellung auf der Brücke, sowohl im Dunkeln als im Lichte, recht schwankend, offenbar, weil die Zuführung des Sauerstoffs zum Kupferoxyd wegen der immerhin ungenügenden Rührung unregelmässig erfolgt. Die künstliche Elektrode zeigt genau das gleiche Verhältnis.

Wenn die echte Elektrode polarisiert wird, stellt sie sich auf das neue Potential nur langsam ein, z. B. im Laufe von 1 bis 2 Stunden. Beim Aufheben der Polarisation geht es ebenso langsam auf den ursprünglichen Wert zurück. Sind in der künstlichen Elektrode sowohl *A* wie *B* blanke Platinelektroden, stellt sich beim Polarisieren das neue Potential sehr schnell, fast momentan ein. Man braucht aber nur die Elektrode *A* zwischen zwei Glasplatten (Abstand 2 mm), die an allen Seiten etwas über die Elektrode hinausragen, einzuschliessen, um eine langsame Einstellung bei der Polarisierung oder Aufhebung derselben hervorzurufen, offenbar, weil die Diffusion des Sauerstoffs dadurch gehemmt wird. Noch wirksamer ist die Umhüllung der Elektrode *A* mit Baumwolle, am wirksamsten aber der Umtausch der blanken Elektrode *B* mit einer platinierten. Erst durch diesen Kunstgriff erhält man die durchgreifende Analogie mit der echten Elektrode, die sich der Intensität und der Polarisation gegenüber so ausnahmslos betätigt.

Es braucht kaum gesagt zu werden, dass auch die scheinbar regellosen Änderungen des Dunkelpotentials von Tag zu Tag, die bei der echten Elektrode so unbequem sind, auch bei der künstlichen Elektrode wiedergefunden werden, in beiden Fällen, weil die adsorbierten Sauerstoffmengen vom Zustand der Lösung, der inzwischen stattgefundenen Beanspruchung der Elektrode und anderen Faktoren in gleicher Weise abhängig sind.

Eine Erscheinung, die sich im Laufe der Zeit viel Aufmerksamkeit zugezogen hat, ist die Form der Aufladungskurven. Fig. 8 zeigt zwei der häufigsten Formen. Ausserdem kommt ab und zu, namentlich bei niedrigen Lichtstärken, der Fall vor, dass das Lichtpotential während der Bestrahlung konstant bleibt. Die rechte Kurve auf Fig. 8 stellt die sogenannte „Solarisation" dar, wo das Lichtpotential während der Bestrahlung sinkt. Samsonow[1]) hat nachgewiesen, dass

[1]) Samsonow, Z. wiss. Phot. 18, 141. 1918.

die Solarisation durch Zusatz von Oxydationsmitteln, wie Chlorat, Bromat oder Jodat, aufgehoben werden kann, wodurch die Aufladungskurve die auf Fig. 8 links gezeigte Form annimmt, die er als die „normale" Form betrachtet. Vom Standpunkte der hier vertretenen Theorie ist dies leicht verständlich. In der unpolarisierten Elektrode geht der negative Strom in der Flüssigkeit vom Kupferoxyd zum Kupfer, führt also dem Kupfer die stark oxydierenden Ionen zu, die dort abgeladen werden und dabei eine Potentialsteigerung herbeiführen müssen.

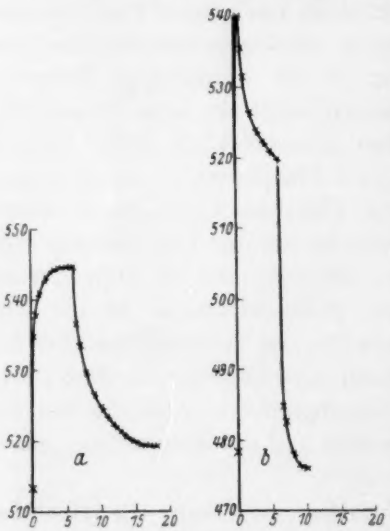


Fig. 8.

Es ist unnötig, auf die verschiedenen, zur Erklärung dieser Erscheinung aufgestellten Theorien einzugehen, weil die hier verteidigte Auffassung ohne jeden Zusatz auch die Solarisation und ihre Aufhebung zu erklären vermag. Zunächst sei bemerkt, dass die Untersuchung der echten, unpolarisierten Elektrode allein zu diesem Zwecke nicht geeignet ist, weil das Potential der Elektrode, auch während der Bestrahlung, von so vielen Variabeln abhängig ist (siehe die vorige Abhandlung dieser Reihe), dass Erscheinungen wie die Solarisation und ihr Gegensatz in jedem einzelnen Fall auf ganz verschiedenen Ursachen beruhen können. Als Beispiel führe ich an, dass in meinen Versuchen eine bestimmte Elektrode bei aufeinanderfolgenden Messungen in verschiedenen Lösungen die folgenden Resultate ergab:

In	0·001	norm.	KNO_3-Lösung	starke Solarisation (Fig. 8 rechts)
„	0·01	„	KNO_3- „	schwache „
„	0·1	„	KNO_3- „	„ „
„	1·0	„	KNO_3- „	Steigerung (Fig. 8 links).

Man würde hier sofort an die oxydierende Wirkung des Nitrations denken, wenn nicht bei einer anderen Elektrode unter genau den gleichen Verhältnissen die umgekehrte Reihenfolge beobachtet worden war. Nur durch ein eingehendes Studium der verschiedenen

Eigenschaften dieser beiden Elektroden, sowohl im polarisierten als im unpolarisierten Zustande, würde es, unter Hinzuziehung der Kenntnisse, die uns die künstliche Elektrode gegeben hat, vielleicht möglich sein, das verschiedene Verhalten der beiden Elektroden zu verstehen. In einer folgenden Abhandlung wird ein Versuch in dieser Richtung gemacht werden.

Mit der künstlichen Elektrode lässt sich sowohl Solarisation als Steigerung und Konstanz willkürlich hervorrufen, und die Verhältnisse sind hier so übersichtlich, dass alle wesentlichen Bestimmungsstücke gemessen werden können. Die Fig. 9 und 10 zeigen die Wirkung einer Änderung des inneren Widerstandes. Die beiden Versuchsreihen sind mit den gleichen (blanken) Elektroden A und B und der

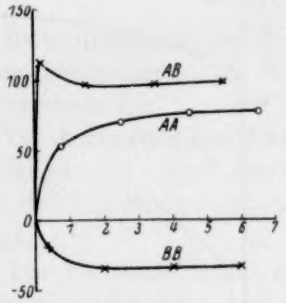


Fig. 9.

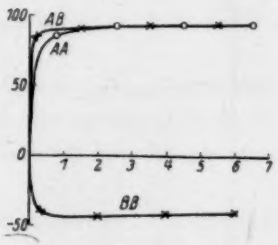


Fig. 10.

gleichen Lösung (0·1 norm. Natriumacetat) ausgeführt worden. In beiden Fällen wurde die „Bestrahlung" durch Kurzschluss $A-B$ mit $10^4\ \Omega$ vorgenommen. In der einen Reihe (Fig. 9) war der Heberwiderstand $A-B$ etwa $10^5\ \Omega$, in der anderen (Fig. 10) etwa $0{\cdot}04 \cdot 10^5\ \Omega$. Die untere Kurve BB zeigt das Potential der Elektrode B (dem Kupferoxyd entsprechend) gegen ihre eigene Lösung, die mittlere AA dasjenige der Elektrode A (dem Kupfer entsprechend) gegenüber ihre eigene Lösung und die obere AB dasjenige der Elektrode A gegenüber die Lösung im Gefäss B (dem π_{Cu} der echten Elektrode entsprechend). Ob Solarisation oder Steigerung eintreten soll, hängt ganz von der relativen Polarisationsgeschwindigkeit der beiden Elektroden ab. Wenn B (CuO) am schnellsten polarisiert wird, kommt Solarisation hervor, wird A (Cu) am schnellsten polarisiert, tritt Steigerung ein.

Der gleiche Unterschied in der Polarisationsgeschwindigkeit der beiden Elektroden wird in den Fig. 11 und 12 noch stärker hervorgehoben. Fig. 11 entspricht einem Versuch, wo sowohl *A* als *B* blanke Elektroden waren, beim Versuch der Fig. 12 war dagegen *B* platiniert, also wenig polarisierbar. In beiden Fällen wurden die Elektroden durch Kurzschluss mit der $Zn \mid ZnSO_4$-Elektrode polarisiert (in Fig. 11 war $w_2 = 10^4\ \Omega$, in Fig. 12 war $w_2 = 10^5\ \Omega$). Die Kurven haben die gleichen Bedeutungen wie in den Fig. 9 und 10 und zeigen sehr deutlich, wie die am schnellsten polarisierbare der beiden Elektroden den Verlauf der Aufladungskurve bestimmt.

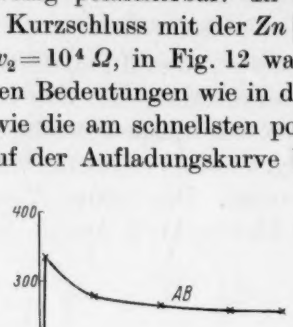


Fig. 11.

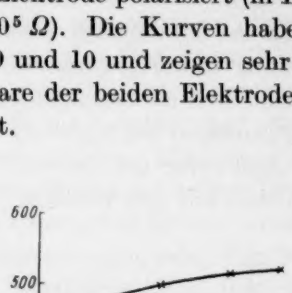


Fig. 12.

Die hier gewonnene Erkenntnis wird durch eine statistische Übersicht des vorhandenen Versuchsmaterials bestätigt. Aus den mit den echten Elektroden vorgenommenen Messungen lassen sich 514 Messungsreihen in dieser Weise auswerten. Es ergibt sich folgendes:

	Solarisation		Konstanz		Steigerung	
	abs. Zahl	Proz.	abs. Zahl	Proz.	abs. Zahl	Proz.
Dünne *CuO*-Schicht	136	41	75	23	120	36
Dicke *CuO*-Schicht	62	36	4	2	105	62
Dicke *CuO*-Schicht, unpolarisiert	1	3	3	10	27	87
Elektrolyt. *CuO*-Schicht	3	25	3	25	6	50

Während die direkt erhitzten Elektroden mit der dünnen *CuO*-Schicht nur im unpolarisierten Zustande untersucht wurden, sind die meisten der Messungen mit den im Ofen erhitzten Elektroden (dicke Schicht) mit polarisierten Elektroden durchgeführt worden, und die Zufuhr von negativen Ladungen von aussen her macht die Verhältnisse weit komplizierter. Betrachtet man nur die Versuche mit unpolarisierten Elektroden dieser Art, so ergibt sich, dass sie fast sämtlich (87 %) Steigerung ergeben, während nur 36 % der schwach oxydierten Elektroden dieser Gruppe angehören. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass die stark oxydierten Elektroden weniger polarisierbar sind als die schwach oxydierten, so dass die Verteilung zwischen Solarisation und Steigerung ganz nach Erwartung ist.

Resultate dieser Arbeit.

1. Es werden Methoden beschrieben zur thermischen bzw. elektrolytischen Darstellung von Kupferoxydelektroden mit sehr dicker Kupferoxydschicht.

2. Die Auffassung des Becquerel-Effekts als ein lichtelektrischer Leitfähigkeitseffekt wird durch Vergleich der echten Elektroden mit der auf dieser Grundlage konstruierten künstlichen Elektrode weiter bestätigt.

3. Der Vergleich streckt sich auf das Potential, die Stromstärke, die Spannungsverteilung und den inneren Widerstand bei der polarisierten Elektrode, weiter auf

4. die Labilität, die Einstellungsgeschwindigkeit und die Form der Aufladungskurve, und ergibt überall eine vollkommene Übereinstimmung zwischen der echten und der künstlichen Elektrode.

Kopenhagen, Mai 1931.

Zur Kenntnis der Elektrostriktion.

Von

A. L. Th. Moesveld und H. J. Hardon.

(Eingegangen am 2. 6. 31.)

Es wurde die Volumenänderung studiert, welche beim Auflösen von Elektrolyten eintritt. In mehreren Fällen ist es möglich — ungeachtet der gleichzeitig stattfindenden Mischvolumenänderung — ganz deutlich die Rolle der Ladung des betreffenden Ions festzustellen. Andererseits wurde ein Fall studiert, in welchem beim Auflösen eines Salzes bedeutende Volumenänderungen eintreten, ohne dass dabei Ionenbildung stattfindet.

Es wurde eine Erklärung gegeben von der experimentell festgestellten Tatsache, dass die Elektrostriktion bei erhöhtem Druck abnimmt. Aus den experimentellen Daten liess sich die Hydratation einer Anzahl Salze berechnen.

Beim Lösen von Elektrolyten in Wasser treten stets Volumenänderungen ein, deren Grösse von der Natur der sich auflösenden Substanz abhängt. Bei manchen Elektrolyten ist die Kontraktion so bedeutend, dass die Lösung ein geringeres Volumen aufweist, als das verwendete Lösungsmittel ($ZnSO_4$, $MgSO_4$, Na_2CO_3).

Nernst und Drude[1]) wiesen 1894 zum erstenmal darauf hin, dass die elektrische Ladung der Ionen eine stark kontrahierende Wirkung auf das dieselben umgebende Lösungsmittel ausüben wird, und dass die beobachtete Volumenänderung hauptsächlich dieser Ladung zuzuschreiben ist. Sie belegten diese Erscheinung mit dem Namen „Elektrostriktion". Dieselbe wird dem Dissoziationsgrad des Gelösten proportional sein. Sie ermittelten die Grösse der Elektrostriktion durch Bestimmung des spezifischen Volumens von Lösungen schwacher Elektrolyte, deren Ionenkonzentration aus dem Leitvermögen bekannt geworden war. Nur für schwache Elektrolyte lässt sich dies mit grosser Annäherung ausführen; für starke Elektrolyte lässt sich dieses Verfahren nicht verwenden.

Walden[2]) bestimmte auf demselben Wege die Elektrostriktion in organischen Medien und fand Werte von der nämlichen Grösse wie die von Nernst und Drude berechneten.

---

[1]) Nernst und Drude, Z. physikal. Ch. **15**, 79. 1894. [2]) Walden, Z. physikal. Ch. **60**, 87. 1907.

Ein anderes Verfahren zur Ermittlung der Elektrostriktion ergibt sich durch Berechnung des Volumens der Ionen in ihrer Lösung. Zwecks Bestimmung dieses Wertes hat man verschiedene Wege eingeschlagen. So hat z. B. BORN[1]) aus der Hydratationswärme und der Ionenbeweglichkeit, HEYDWEILLER[2]) aus der Molekularrefraktion den Radius der Ionen berechnet.

R. LORENZ gab in seinem Buche „Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit" eine Übersicht über die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werte; es zeigt sich dort aber, dass von irgendwelcher Übereinstimmung nicht die Rede ist.

Eine direkte Berechnung der Elektrostriktion als Funktion des Ionenradius ist von WEBB durchgeführt worden[3]). Dieselbe liefert uns zum erstenmal ein Bild von der starken Kontraktion, welche Wasser in der Nähe eines Ions erfährt. Die von ihm erhaltenen Ergebnisse können indes nicht ganz richtig sein infolge der Unsicherheiten, welche z. B. dem Dipolmoment und der optischen Polarisierbarkeit der Wassermolekel in der Nähe eines Ions anhaften. Bei dem von WEBB befolgten Verfahren wurde die Zunahme des „Innendruckes" berechnet und hieraus mittels der bekannten Kompressibilität des Wassers die Volumenabnahme.

Betrachtungen über die Änderung des Innendruckes durch Zusatz gelöster Stoffe rühren bereits von TAMMANN her. Dieser vergleicht das Verhalten einer Lösung mit dem von reinem Wasser, welches sich unter einem bestimmten äusseren Druck befindet. Gerade beim Wasser tritt diese Analogie so stark in den Vordergrund, dass wir wohl annehmen dürfen, dass konstitutionelle Änderungen des Wassers diese Übereinstimmung in Eigenschaften hervorrufen werden.

Über den Molekularzustand des Wassers ist bisher noch wenig bekannt, ungeachtet der zahlreichen Untersuchungen, die hierüber ausgeführt wurden. Eine gedrängte Übersicht über die älteren Arbeiten auf diesem Gebiete folgt hier.

Das abnorme Verhalten bezgl. verschiedener physikalischer Eigenschaften (Ausdehnung, Viscosität, Kompressibilität) führte WHITING[4]) bereits 1884 zu dem Schluss, dass es sich um ein pseudobinäres Gleichgewicht zwischen Doppel- und Einzelmolekülen handle. In späteren

[1]) BORN, Z. Physik 1, 45, 221. 1920. [2]) HEYDWEILLER, Ann. Physik 41, 499. 1913. [3]) J. Am. chem. Soc. 48, 2587. 1926. [4]) WHITING, A Theory of Cohesion, Harvard University, Cambridge (Mass.) 1884.

Jahren wurde hierauf mehrmals die Aufmerksamkeit gelenkt, so seitens RÖNTGEN[1]), VAN LAAR[2]), SUTHERLAND[3]), BOUSFIELD und LOWRY[4]).

Die Existenz des Monohydrol und Dihydrol ergibt sich aus den Untersuchungen von BRUNI und AMADORI[5]). Aus den von diesen Forschern ermittelten Gefrierpunktserniedrigungen des Wassers in verschiedenen Medien ergab sich, dass, falls die Konzentration des gelösten Wassers wächst, der Gehalt an Dihydrol steigt.

Genaue Gefrierpunktsbestimmungen von SIDGWICK[6]) an Benzol, welches mit Wasser gesättigt war, wiesen auf das ausschliessliche Vorhandensein von Einzelmolekülen, während sich aus den Löslichkeitsbestimmungen von Bernsteinsäure in Wasser-Äthergemischen und Äther-Wassergemischen ergab, dass hier Doppelmolekel vorhanden sind[7]).

Die Voraussetzung, dass die äussere Kristallform von der bereits in der Molekel vorhandenen Symmetrie verursacht würde, führte SUTHERLAND dazu, aus der hexagonalen Kristallform des Eises auf das Vorhandensein von Trihydrol im Wasser zu schliessen. Aber die Tatsache, dass Eis in mehreren Modifikationen aufzutreten vermag, führt zu dem Schluss, dass die Struktur des festen Zustands über die Konstitution der betreffenden Flüssigkeit Aufschluss zu geben nicht imstande ist. Es ist somit unmotiviert, das Vorhandensein von Trihydrol anzunehmen, und die Sicherheit, um mit WHITING Monohydrol und Dihydrol als Bestandteile des Wassers zu betrachten, dürfte somit eine viel grössere sein. Lässt man die Frage offen, ob Dihydrol tatsächlich vorhanden ist, so kann man von einem Gleichgewicht zwischen Monohydrol und seinem Isomer reden. Aus den Untersuchungen von SUTHERLAND[3]), BOUSFIELD und LOWRY[4]) und denen von VAN LAAR[2]) ergibt sich, dass die Polymerisation des Wassers, im Gegensatz zu anderen, gleichfalls teilweise assoziierten Stoffen, wie z. B. Äthylalkohol, unter Volumenvergrösserung vor sich geht. Bringt man Wasser unter einen äusseren Druck, so wird somit die Konzentration des Monohydrols zunehmen müssen.

BRIDGMAN[8]) ermittelte das spezifische Volumen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Infolge einer Kompensa-

[1]) RÖNTGEN, Wied. Ann. (5) **45**, 91. 1892. [2]) VAN LAAR, Z. physikal. Ch. **31**, 12. 1899. [3]) SUTHERLAND, Trans. Farad. Soc. **6**, 105. 1910. [4]) BOUSFIELD und LOWRY, Trans. Farad. Soc. **6**, 85. 1910. [5]) BRUNI und AMADORI, Trans. Farad. Soc. **5**, 290. 1909. [6]) SIDGWICK, J. chem. Soc. London **117**, 1340. 1920. [7]) FORBER und COOLIDGE, J. Am. chem. Soc. **41**, 150. 1919. [8]) BRIDGMAN, Pr. Am. Acad. **47**, 441. 1912.

tion zwischen der Ausdehnung, welche durch Temperaturzunahme eintritt und der Kontraktion, die von der Dissoziation des Polyhydrols erzeugt wird, tritt bei 1 Atm. Druck bei 4° C ein Minimum des spezifischen Volumens auf. Durch Zunahme des äusseren Druckes verschiebt sich das Minimum nach tieferer Temperatur und die V—T-Kurve wird dabei stets flacher; bei 2500 Atm. Druck kommt das Minimum des spezifischen Volumens völlig zum Verschwinden. BRIDGMAN äussert sich hierüber nicht weiter; er gibt seine Resultate ohne Weiteres. Wir können aber mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die Konzentration des Polyhydrols unter diesen Verhältnissen aussergewöhnlich gering und das Wasser hauptsächlich in der monomeren Form vorhanden ist.

Nicht nur in seiner Dichte unterscheidet sich das Monohydrol von seinem Polymer, auch die elektrischen Eigenschaften beider Formen gehen auseinander. In neuester Zeit hat man mittels des Temperaturkoeffizienten der Dielektrizitätskonstante nach einem von DEBYE[1]) angegebenen Verfahren das Dipolmoment des Wasserdampfes berechnet. Störungen infolge einer Assoziation treten auch in dem Dampf auf und machen die Ergebnisse derartiger Bestimmungen etwas unsicher. JONA[2]) fand nach diesem Verfahren das Dipolmoment der Wassermolekel gleich $18{\cdot}7 \cdot 10^{-19}$. Bei tieferer Temperatur sind von SMYTH[3]) mittels einer von GANS gegebenen Formel die Dipolmomente der Wassermolekeln im flüssigen Zustand berechnet worden. Die gefundenen Werte ergeben sich als abhängig von der Temperatur. Er fand folgende Werte: $9{\cdot}9 \cdot 10^{-19}$ bei 4° C, $10{\cdot}4 \cdot 10^{-19}$ bei 30° C, während für den Dampf bei 178° C der Wert $19{\cdot}8 \cdot 10^{-19}$ berechnet wurde.

Wir dürfen diese Zunahme als eine Funktion des Assoziationsgrades betrachten, so dass der monomeren Form, welche bei höherer Temperatur in grösserer Konzentration vorhanden ist, ein grösseres Dipolmoment zukommt als den assoziierten Molekeln. Befindet sich ein Ion in Wasser, also sowohl umgeben von Monohydrol als von Polyhydrol, so werden die Einzelmolekeln infolge ihrer stärkeren elektrischen Eigenschaften in die Attraktionssphäre des Ions gezogen werden. Es ist klar, dass sich hier Polymolekeln nicht zurückbilden werden, denn die Wassermolekeln werden mit den gleichnamigen Polen von dem Ion angezogen werden, so dass sie sich gegenseitig abstossen werden und bei dieser Orientierung eine Neigung zum Assoziieren

[1]) DEBYE, Physikal. Z. **13**, 97. 1912. [2]) JONA, Physikal. Z. **20**, 14. 1919.
[3]) SMYTH, Phil. Mag. **47**, 530. 1924.

nicht zeigen. Die Ionensphäre wird somit hauptsächlich aus Einzelmolekeln bestehen. In der ausserhalb der Ionensphäre befindlichen Flüssigkeit ist die Konzentration des Monohydrols geringer geworden, aber infolge einer neuen Gleichgewichtseinstellung wird Dissoziation eintreten und somit ein Nachliefern von Einzelmolekeln stattfinden.

Die Analogie, welche zwischen einer Lösung und Wasser unter bestimmtem äusseren Druck besteht, lässt sich erklären mittels der Gleichgewichtsverschiebungen, welche in beiden Flüssigkeiten stattgefunden haben. Ein Teil der Elektrostriktion wird somit durch die Bildung des Monohydrols verursacht. Bringt man nunmehr in Wasser, welches sich unter hohem Druck befindet und welches somit wahrscheinlich ausschliesslich aus Einzelmolekeln besteht, ein Ion, so kann ein Verschieben des Gleichgewichts nicht mehr stattfinden. Von Richards und Chadwell[1]) wurde die Volumenänderung berechnet, welche eintritt, falls 1 Mol Wasser in seine Einzelmolekeln zerfällt. Mit Hilfe dieser Daten haben wir versucht, die Ionensphäre verschiedener Ionen zu berechnen, wobei wir die Annahme machten, dass der Wassermantel völlig aus Einzelmolekeln besteht.

Experimentelles.

Wie oben bereits erörtert wurde, bestehen ernste Bedenken gegen die bisher ausgeführten Messungen der Elektrostriktion. Unbekannt ist uns der Anteil der Mischvolumenänderung (die Bestandteile gedacht ohne elektrische Ladung) an der Gesamtvolumenänderung, welche beim Lösungsvorgang eintritt. Auch die Tatsache, dass nicht völlige Dissoziation eintritt, speziell bei den mehrwertigen Elektrolyten, bereitet grosse Schwierigkeiten. Hierzu tritt noch der Umstand, dass eine chemische Umwandlung, wie z. B. Hydrolyse, eintreten kann.

Zwecks teilweiser Umgehung dieser Komplikationen haben wir einige Fälle studiert, in welchen ein bestimmtes Ion verschiedene Ladungen haben kann, eventuell nach einer bestimmten chemischen Umwandlung, von welcher sich erwarten liess, dass sie nicht von bedeutenden Volumenänderungen begleitet sei.

Viele Beispiele der hier gemeinten Elektrolyte, bei denen weder Hydrolyse noch Zersetzung eintritt, sind nicht bekannt. In den isomeren Amminonitritokobaltsalzen liegen Verbindungen vor, bei welchen diese Komplikationen nicht allzu störend wirken. Auch wurde

[1]) Richards und Chadwell, J. Am. chem. Soc. **47**, 2283. 1925.

die Volumenänderung ermittelt, welche beim Übergang von Säureamiden in die Ammoniumsalze der entsprechenden Fettsäuren eintritt. Bei letzteren wird die elektrolytische Dissoziation für die Elektrostriktion verantwortlich sein, aber auch die Aufnahme einer Molekel Wasser durch das Säureamid wird von einer Volumenänderung begleitet sein.

Zur Bestimmung des spezifischen Volumens unserer Lösungen benutzten wir ein Dilatometer nach ANDREAE[1]). Derselbe verwendete diesen Apparat zur Dichtebestimmung von festen Stoffen in deren gesättigter Lösung. In den meisten Fällen bedienten wir uns eines Dilatometers, dessen Behälter einen Inhalt von etwa 35 cm³ hatte. Nur bei den sehr verdünnten Lösungen kam ein Behälter von etwa 50 cm³ zur Verwendung. Die Temperatur des verwendeten Thermostaten liess sich innerhalb 0·003° konstant halten. Aus den Dichten berechneten wir das molekulare Lösungsvolumen (φ). Dieses ist das Volumen der gelösten Substanz, welches man findet, indem man von dem Volumen der Lösung, welche 1 Mol der Substanz enthält, das Volumen des Lösungsmittels abzieht. Dabei macht man die Annahme, dass das Lösungsmittel eine Kontraktion nicht erleidet.

Bestimmung der Elektrostriktion von komplexen Kobaltsalzen.

Die meisten WERNERschen Verbindungen erleiden beim Auflösen in Wasser eine Zersetzung; infolgedessen ist es nicht möglich, mit diesen Verbindungen Dichtebestimmungen auszuführen. Wir wählten für unseren Zweck die Nitrito- und Amminokobaltsalze. Von diesen sind drei Isomere bekannt; es tritt dort nur geringe Hydrolyse ein.

Das Triamminokobaltnitrat hat als Bruttozusammensetzung:

$$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$$

und tritt in folgenden Isomeren auf:

1. Als undissoziiertes Triamminokobaltnitrit:

$$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3].$$

2. Als Dinitrito-tetrammino-kobalti-tetranitrito-diamminokobaltiat, welches in einwertige Ionen zerfallen kann:

$$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^{\cdot}[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^{-}.$$

3. Als Hexammino-kobalti-hexanitrito-kobaltiat, welches in drei einwertige Ionen zerfallen kann:

$$[Co(NH_3)_6]^{\cdot\cdot\cdot}[Co(NO_2)_6]^{---}.$$

[1]) ANDREAE, J. pr. Ch. **30**, 305, 312. 1884. Z. physikal. Ch. **76**, 4. 1911. **82**, 109. 1913.

Nimmt man an, dass das Eigenvolumen der Verbindung bei der intramolekularen Verschiebung eine nennenswerte Änderung nicht erfährt, so würde der Effekt der Ladung, was das Lösungsvolumen betrifft, rein zum Vorschein treten.

Infolge der sehr geringen Löslichkeit des Croceo-kobalti-diammino-kobaltnitrits lässt sich dessen Lösungsvolumen nicht auf direktem Wege ermitteln, wohl aber auf indirektem. Man vermindert zu diesem Zwecke die Summe der Lösungsvolumina des Kalium-diammino-kobaltnitrits und des Tetrammino-dinitrito-kobaltchlorids mit dem für Kaliumchlorid (27·5 cm^3) gefundenen Wert.

Die sehr geringe Löslichkeit des Luteo-kobalti-hexanitrito-kobaltiats war Ursache, dass auch bei diesem Salz der indirekte Weg eingeschlagen werden musste. Wir ermittelten das molekulare Lösungsvolumen des Luteo-kobaltchlorids sowie dasjenige des Natrium-kobaltnitrits und zogen von der Summe dieser beiden dreimal das molekulare Lösungsvolumen des Natriumchlorids (52·5 cm^3) ab.

Tabelle 1 enthält die spezifischen Volumina der Lösungen der komplexen Kobaltverbindungen und deren molekulare Lösungsvolumina. Die Konzentration ist in Millimol pro Liter ausgedrückt, das molekulare Lösungsvolumen in Kubikzentimetern.

Tabelle 1. Molekulare Lösungsvolumina der isomeren komplexen Kobaltverbindungen. $t = 29{\cdot}92°$ C.

	Konzentration	Spezifisches Volumen	Molekulares Lösungsvolumen
$Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ . . .	4·20	1·00378[3]	121·4
	4·46	1·00376[1]	123·9
	4·763	1·00363[6]	125·3
	5·107	1·00367[5]	123·0
$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]Cl$.	5·236	1·00364[2]	126·1
	5·236	1·00363[0]	124·0
	5·236	1·00362[0]	122·1
$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$.	4·208	1·00355[5]	135·6
	4·51	1·00350[8]	137·9
$[Co(NH_3)_6]Cl_3$	5·23	1·00357[3]	126·1
	5·27	1·00357[3]	127·3
	4·76	1·00363[6]	125·3
$[Co(NO_2)_6]Na_3$	2·029	1·00375[8]	128·9
	3·145	1·00345[0]	132·4
	4·03	1·00321[1]	131·0

Macht man die Annahme, dass das Volumen der Isomere, abgesehen von deren Ladung, das nämliche ist, wie auch der Zerfall stattfindet, so lässt sich der Effekt der Ladung, also die Elektrostriktion, finden. Für die einwertigen Ionen ist dieselbe im Mittel die Hälfte der Differenz zwischen den molekularen Lösungsvolumina des Nichtelektrolyten und des binären monovalenten Elektrolyten, also

$$\frac{246{\cdot}8 - 233{\cdot}3}{2} = 6{\cdot}8 \text{ cm}^3.$$

Dieser Wert stimmt überein mit dem von DRUDE und NERNST gefundenen[1]). Für die dreiwertigen Ionen ist diese im Mittel die Hälfte der Differenz zwischen den molekularen Lösungsvolumina des Nichtelektrolyten und des binären trivalenten Elektrolyten, also:

$$\frac{246{\cdot}8 - 204{\cdot}4}{2} = 21{\cdot}2 \text{ cm}^3.$$

Die Kontraktion beim Übergang von Säureamiden in die entsprechenden Ammoniumsalze.

Infolge Aufnahme einer Molekel Wasser wandeln undissoziierte Säureamide sich um in die Ammoniumsalze der entsprechenden Fettsäuren. Die elektrolytische Dissoziation des Salzes wird für die Elektrostriktion verantwortlich sein, aber auch die Aufnahme einer Molekel Wasser von dem Säureamid wird von einer Volumenänderung begleitet sein. In Tabelle 2 sind die Lösungsvolumina der Säureamide und der Ammoniumsalze verzeichnet. Die Konzentrationen sind wiederum in Millimolen pro Liter ausgedrückt.

Tabelle 2. Molekulares Lösungsvolumen der Säureamide und der Ammoniumsalze der entsprechenden Fettsäuren in wässeriger Lösung.

	Konzentration	Spezifisches Volumen	Molekulares Lösungsvolumen
Formamid	50·81	1·00396$_5$	38·23
	55·36	1·00393$_9$	38·33
	87·57	1·00373$_0$	38·49
Ammoniumformiat	26·46	1·00383$_5$	44·98
	38·42	1·00360$_9$	44·83
	38·42	1·00360$_9$	44·83
	40·06	1·00358$_9$	45·08
	60·18	1·00321$_4$	44·96

[1]) Z. physikal. Ch. 15, 79. 1894.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	Konzentration	Spezifisches Volumen	Molekulares Lösungsvolumen
Acetamid	33·10	1·00421 9	56·19
	34·60	1·00420 5	55·93
	41·59	1·00419 7	56·31
	43·11	1·00418 7	56·29
	106·9	1·00394 6	55·80
Ammoniumacetat	25·75	1·00386 2	59·59
	31·86	1·00374 7	60·41
	39·20	1·00359 2	59·59
	45·14	1·00353 7	60·06
	51·84	1·00338 8	59·44
Propionamid	37·05	1·00417 5	69·43
	40·17	1·00415 6	69·26
	42·26	1·00414 2	69·15
Ammoniumpropionat . . .	25·40	1·00388 1	74·16
	25·40	1·00387 7	74·06
	48·34	1·00337 1	74·03

Legen wir der Berechnung der Kontraktion die Mittelwerte der in Tabelle 2 aufgeführten Werte zugrunde und setzen das Molekularvolumen des Wassers gleich 18·1 cm³, so finden wir die Kontraktion, welche bei der Bildung der Ammoniumsalze aus den Säureamiden eintritt. Diese Werte sind in der vierten Spalte der Tabelle 3 verzeichnet.

Tabelle 3.

Kontraktion beim Übergang der Säureamide in die entsprechenden Ammoniumsalze in wässeriger Lösung.

	Ammoniumsalze φ (in cm³)	Säureamid + Wasser φ (in cm³)	Kontraktion (in cm³)
Formamid . . .	44·9	56·5	11·6
Acetamid. . . .	59·8	74·2	14·4
Propionamid. .	74·1	87·4	13·3

Die hier gefundenen Werte für die auftretenden Kontraktionen stimmen überein mit denen, welche DRUDE und NERNST für die schwach dissoziierten Säuren gefunden haben.

Berechnet man aus den spezifischen Volumina des Acetamids und Ammoniumacetats in Äthylalkohol das molekulare Lösungsvolumen, so findet man die in Tabelle 4 verzeichneten Werte.

Tabelle 4.

Molekulare Kontraktion beim Übergang des Acetamids in Ammoniumacetat (in äthylalkoholischer Lösung). $t = 29{\cdot}97°$ C.

	Molekulares Lösungsvolumen (in cm^3)	Kontraktion (in cm^3)
Ammoniumacetat.	56·1	17·0
Acetamid + Wasser	73·1	—

Es zeigt sich somit, dass die Kontraktion in Äthylalkohol grösser ist als in Wasser. Auch von Levi und Carrara[1]) wurde in alkoholischem Milieu ein geringeres molekulares Lösungsvolumen beobachtet.

Das Verhalten von Silberperchlorat in Lösung.

Silberperchlorat ist eines der wenigen anorganischen Salze, welche sich sowohl in Wasser wie in einem indifferenten Medium wie Benzol gut lösen. In Wasser verhält es sich wie ein sehr starker Elektrolyt, während in Benzol nicht von irgendwelcher Dissoziation die Rede ist. Es war deshalb interessant, in diesem Falle festzustellen, wie sich das Salz in diesen beiden Lösungsmitteln volumenchemisch verhält und ob der Effekt der Elektrostriktion hier deutlich zutage tritt.

Da das Salz äusserst hygroskopisch ist, nahmen wir die Wägung und die Dichtebestimmung in einem Dilatometer vor, das sich mittels eines eingeschliffenen Glasstöpsels verschliessen liess. Das Silberperchlorat stellten wir dar nach dem von Hill[2]) beschriebenen Verfahren. Das verwendete Benzol war dreimal unter Ausschluss des Wasserdampfes der Luft über P_2O_5 fraktioniert worden. Wir fanden für das spezifische Volumen des so dargestellten Benzols:

$V_{4°}^{29{\cdot}97°}$: 1·15283[6]
1·15282[8]
1·15282[9]
Im Mittel: 1·15283[1]

Das spezifische Volumen des Wassers bei derselben Temperatur ist 1·004337. Die Tabellen 5 und 6 enthalten die von uns gefundenen Werte für das molekulare Lösungsvolumen in Wasser und in Benzol.

[1]) Levi und Carrara, Gazz. (2) **30**, 208. 1900. [2]) Hill, J. Am. chem. Soc. **43**, 257. 1921.

Tabelle 5. Molekulares Lösungsvolumen des Silberperchlorats in Wasser. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Konzentration (Millimol pro Liter)	Spezifisches Volumen	Molekulares Lösungsvolumen (in cm^3)
28·86	1·00042[3]	44·2
25·57	1·00011[4]	43·1
36·30	0·99843[3]	45·3

Tabelle 6. Molekulares Lösungsvolumen des Silberperchlorats in Benzol. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Konzentration (Millimol pro Liter)	Spezifisches Volumen	Molekulares Lösungsvolumen (in cm^3)
23·84	1·14699[5]	25·6
24·74	1·14678[5]	25·9
30·00	1·14545[0]	24·3

Wir hatten für das Lösungsvolumen in Benzol einen viel grösseren Wert erwartet, da hier infolge des Fehlens von Ionen die Kontraktion des Lösungsmittels nicht sehr gross sein kann. Die grössere Kompressibilität des Lösungsmittels, wie auch die Polymerisation[1]) der gelösten Substanz[2]) sind wohl wahrscheinlich die Ursache dieses Verhaltens.

Dass $AgClO_4$ eine starke Neigung zum Benzol besitzt, ergibt sich aus der Existenz einer Molekularverbindung dieser beiden Stoffe, welche im festen Zustand unterhalb 145° bekannt ist. Wasser ist imstande mit $AgClO_4$ ein Monohydrat zu bilden, welches bereits bei 43·1° C zerfällt. Herr Doktorand L. J. J. Bogers hat für uns nach dem Andreaeschen Verfahren das spezifische Volumen des $AgClO_4 . C_6H_6$ sowie dasjenige des $AgClO_4 . H_2O$ ermittelt. Berechnet man mittels der von ihm gefundenen Daten die Kontraktion bei der Bildung dieser Verbindungen aus ihren Komponenten, so erhält man folgendes:

[1]) Hill, J. Am. chem. Soc. **43**, 262. 1921.

[2]) Nachdem wir unsere Untersuchung abgeschlossen hatten, erschien eine Studie von G. Jung (Z. physikal. Ch. (B) **3**, 204. 1929), in der nachgewiesen wird, dass Stoffe mit ausgesprochenem Dipolmoment einen Effekt von derselben Grössenordnung aufweisen wie in Ionen gespaltene Stoffe bei der Elektrostriktion. Im Zusammenhang mit dem Dipolmoment des $AgClO_4$ wird man bei den Lösungen in Benzol auch hiermit rechnen müssen bei der Erklärung des grossen Effekts.

Kontraktion bei der Bildung des $AgClO_4.C_6H_6$.

Molekularvolumen des Benzols bei 30° C	=	89·98 cm³
„ „ $AgClO_4$ „ 30° C	=	53·50 „
Summe	=	143·48 cm³
Molekularvolumen des $AgClO_4.C_6H_6$	=	123·86 „
Molekularkontraktion bei der Bildung des $AgClO_4.C_6H_6$	=	19·62 cm³

Kontraktion bei der Bildung des $AgClO_4.H_2O$.

Molekularvolumen des Wassers bei 25° C	=	18·06 cm³
„ „ $AgClO_4$ „ 30° C	=	53·50 „
Summe	=	71·56 cm³
Molekularvolumen des $AgClO_4.H_2O$ bei 25° C	=	70·60 „
Molekularkontraktion bei der Bildung des $AgClO_4.H_2O$.	=	0·96 cm³

Hieraus ersehen wir, dass auch in den festen Verbindungen die Molekularkontraktion des Benzolats etwa 18 cm³ grösser ist als die des Hydrats. Aus diesem Beispiel ergibt sich, dass nicht nur infolge der Ladung der Ionen grosse Kontraktionen auftreten können, sondern dass die molekularen Kräfte auch imstande sind, sehr starke Volumenänderungen zu erzeugen.

Elektrostriktion und Druck.

In der Einleitung wurde die Voraussetzung gemacht, dass es möglich sein würde, die Grösse der Ionensphäre zu berechnen aus der Abnahme der Elektrostriktion, also aus der Änderung, welche das Lösungsvolumen des gelösten Elektrolyten durch Druck erleidet.

Sehr genaue Daten über spezifische Volumina bei hohem Druck sind nicht vorhanden. Es war deshalb notwendig, an einigen Elektrolytlösungen genaue Volumenmessungen bei hohem Druck auszuführen. Unsere Apparatur setzte uns instand, bis 1500 Atm. zu gehen, und wir dürfen annehmen, dass auch bereits bei diesem Druck eine Molekelassoziation fast nicht mehr existiert[1]). Die Messung der Kompressibilität wurde nach dem von Richards und Stull[2]) angegebenen Verfahren ausgeführt, welches in den Veröffentlichungen von

[1]) Tammann und Jellinghaus, Z. anorg. Ch. 174, 225. 1928. [2]) Richards und Stull, Carnegie Inst. of Washington, Publication Nr. 7. 1903. Nr. 76. 1907.

Ernst Cohen und seinen Mitarbeitern[1]) beschrieben ist. Der dort beschriebene Apparat liess sich mit einigen kleinen Änderungen ohne weiteres benutzen. So war es möglich, die Drucke mit einer Genauigkeit von 1 Atm. abzulesen und das zugehörige Volumen genau zu berechnen.

Wir benutzten für die Herleitung des mittleren Kompressibilitätskoeffizienten als Funktion des Druckes die von Moesveld[2]) modifizierte Gleichung von Richards und Stull. Ist die mittlere Kompressibilität einer Salzlösung bekannt, so können wir deren Dichte finden und mittels dieser lässt sich dann nach dem bereits oben angegebenen Verfahren das molekulare Lösungsvolumen berechnen.

Wir haben die Kompressibilität ermittelt von Lösungen, die folgende Elektrolyte enthielten: $K_4Fe(CN)_6$, $MgSO_4$, $NaCl$, KCl, $RbCl$, $CsCl$, KJ. Die verwendete Konzentration war niemals geringer als 0·5 %. Bei grösserer Verdünnung fallen die Differenzen gegen reines Wasser innerhalb der Versuchsfehler.

Die Bestimmung der Kompressibilitätskoeffizienten wurde meist so ausgeführt, dass zu den Doppelbestimmungen verschiedene Piezometer benutzt wurden. In dieser Art und Weise vorgehend, konnten wir uns dann überzeugen, ob das Glas unserer Piezometer thermische Nachwirkung aufwies. Dies würde sich gezeigt haben aus Abweichungen zwischen Bestimmungen, welche mit verschiedenen Piezometern ausgeführt wurden. Während des ersten Monats nach der Herstellung der Apparate, wo also die Möglichkeit, dass dieselben die gefürchtete Nachwirkung aufweisen würden, am grössten war, kontrollierten wir die Piezometer mehrmals, indem wir mittels derselben die Kompressibilität des Wassers bestimmten. Nach einigen Wochen war die Nachwirkung beendet und gaben die Instrumente völlig übereinstimmende Werte.

Die Lösungen stellten wir her durch Einwägen des Salzes und des Lösungsmittels. Die Konzentrationen sind in Molen pro Liter ausgedrückt, sowie auch in Gewichtsprozenten pro 100 g Lösungsmittel.

In den nachstehenden Tabellen sind neben den Kompressibilitätskoeffizienten als Funktion des Druckes die mittleren Kompressibilitäten für Drucke von 0, 0 bis 500, 0 bis 1000, 0 bis 1500 Atm. aufgeführt.

---

[1]) Ernst Cohen und de Boer, Z. physikal. Ch. **84**, 41. 1913. Ernst Cohen und Valeton, Z. physikal. Ch. **92**, 433. 1917. [2]) Moesveld, Z. physikal. Ch. **105**, 442. 1923.

Tabelle 7. Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten von $K_4Fe(CN)_6$-Lösungen. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Piezometer	Konzentration in Proz.	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient als Funktion des Druckes	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient · 10^6			
			0	0 bis 500	0 bis 1000	0 bis 1500
	0	$45{\cdot}10 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}58 \cdot 10^{-9} p$	45·10	42·31	39·52	36·73
B	0·8453	$44{\cdot}60 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}55 \cdot 10^{-9} p$	44·54	41·78	39·04	36·28
C		$44{\cdot}48 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}46 \cdot 10^{-9} p$				
C	1·676	$43{\cdot}91 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}34 \cdot 10^{-9} p$	43·91	41·24	38·57	35·90
B	6·659	$40{\cdot}19 \cdot 10^{-6} - 4{\cdot}68 \cdot 10^{-9} p$	40·10	37·79	35·48	33·17
C		$40{\cdot}01 \cdot 10^{-6} - 4{\cdot}56 \cdot 10^{-9} p$				

Tabelle 8. Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten von $MgSO_4$-Lösungen. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Piezometer	Konzentration in Proz.	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient als Funktion des Druckes	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient · 10^6			
			0	0 bis 500	0 bis 1000	0 bis 1500
B	1·114	$43{\cdot}86 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}39 \cdot 10^{-9} p$	43·98	41·28	38·27	35·87
B		$44{\cdot}10 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}43 \cdot 10^{-9} p$				
B	2·180	$43{\cdot}21 \cdot 10^{-6} - [illegible] p$	43·22	40·51	37·79	35·08
B		$43{\cdot}23 \cdot 10^{-6} - [illegible] p$				
B	4·113	$41{\cdot}08 \cdot 10^{-6} - [illegible] p$	41·14	38·74	36·34	33·94
B		$41{\cdot}20 \cdot 10^{-6} - 4{\cdot}80 \cdot 10^{-9} p$				

Tabelle 9. Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten von $NaCl$-Lösungen. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Piezometer	Konzentration in Proz.	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient als Funktion des Druckes	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient · 10^6			
			0	0 bis 500	0 bis 1000	0 bis 1500
B	0·400	$44{\cdot}58 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}44 \cdot 10^{-9} p$	44·58	41·86	39·14	36·42
B	0·538	$44{\cdot}41 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}34 \cdot 10^{-9} p$	44·41	41·74	39·07	36·40
A	1·071	$43{\cdot}87 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}22 \cdot 10^{-9} p$	43·91	41·29	38·66	36·03
B		$43{\cdot}96 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}28 \cdot 10^{-9} p$				
A	2·000	$43{\cdot}08 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}00 \cdot 10^{-9} p$	43·13	40·61	38·09	35·57
A		$43{\cdot}17 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}07 \cdot 10^{-9} p$				
A	4·147	$41{\cdot}75 \cdot 10^{-6} - 4{\cdot}82 \cdot 10^{-9} p$	41·77	39·33	36·89	34·45
A		$41{\cdot}80 \cdot 10^{-6} - 4{\cdot}94 \cdot 10^{-9} p$				

Tabelle 10. Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten von *KCl*-Lösungen. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Piezometer	Konzentration in Proz.	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient als Funktion des Druckes	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient · 10^6			
			0	0 bis 500	0 bis 1000	0 bis 1500
C	1·000	$44{\cdot}25 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}37 \cdot 10^{-9} p$	44·24	41·55	38·86	36·17
B		$44{\cdot}23 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}38 \cdot 10^{-9} p$				
B	2·687	$43{\cdot}00 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}00 \cdot 10^{-9} p$	43·06	40·54	38·03	35·51
B		$43{\cdot}13 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}07 \cdot 10^{-9} p$				
B	5·233	$41{\cdot}83 \cdot 10^{-6} - 4{\cdot}91 \cdot 10^{-9} p$	41·77	39·33	36·89	34·44
C		$41{\cdot}72 \cdot 10^{-6} - 4{\cdot}86 \cdot 10^{-9} p$				

Tabelle 11. Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten von *RbCl*-Lösungen. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Piezometer	Konzentration in Proz.	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient als Funktion des Druckes	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient · 10^6			
			0	0 bis 500	0 bis 1000	0 bis 1500
C	0·5596	$44{\cdot}70 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}38 \cdot 10^{-9} p$	44·62	41·94	39·28	36·60
B		$44{\cdot}54 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}34 \cdot 10^{-9} p$				
B	1·1811	$44{\cdot}10 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}08 \cdot 10^{-9} p$	44·17	41·58	38·99	36·40
C		$44{\cdot}24 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}27 \cdot 10^{-9} p$				

Tabelle 12. Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten von *CsCl*-Lösungen. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Piezometer	Konzentration in Proz.	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient als Funktion des Druckes	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient · 10^6			
			0	0 bis 500	0 bis 1000	0 bis 1500
B	0·774	$44{\cdot}76 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}46 \cdot 10^{-9} p$	44·68	41·96	39·24	36·52
C		$44{\cdot}60 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}42 \cdot 10^{-9} p$				
B	1·556	$44{\cdot}21 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}21 \cdot 10^{-9} p$	44·22	41·60	38·98	36·36
C		$44{\cdot}24 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}27 \cdot 10^{-9} p$				

Tabelle 13. Mittlere Kompressibilitätskoeffizienten von *KJ*-Lösungen. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Piezometer	Konzentration in Proz.	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient als Funktion des Druckes	Mittlerer Kompressibilitätskoeffizient · 10^6			
			0	0 bis 500	0 bis 1000	0 bis 1500
C	1·514	$44{\cdot}58 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}40 \cdot 10^{-9} p$	44·62	41·91	39·20	36·49
C		$44{\cdot}67 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}44 \cdot 10^{-9} p$				
B	2·981	$44{\cdot}05 \cdot 10^{-6} - 9{\cdot}23 \cdot 10^{-9} p$	44·20	41·55	38·90	36·25
C		$44{\cdot}34 \cdot 10^{-6} - 5{\cdot}37 \cdot 10^{-9} p$				

Aus den so gefundenen mittleren Kompressibilitätskoeffizienten berechneten wir die molekularen Lösungsvolumina der gelösten Elektrolyte. Deren Werte bei Drucken von 1, 500, 1000 bzw. 1500 Atm. sind in den Tabellen 14 bis 20 zusammengestellt.

Tabelle 14. Molekulares Lösungsvolumen von $K_4Fe(CN)_6$. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Mol pro Liter	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0·02298	121·5	130·3	137·4	144·3
0·04582	123·8	132·7	139·8	144·1
0·1881	131·0	140·2	147·3	152·1

Tabelle 15. Molekulares Lösungsvolumen von $MgSO_4$. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Mol pro Liter	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0·09208	0·2	5·0	9·7	12·9
0·1843	0·9	5·8	10·3	14·2
0·3535	2·7	8·1	12·2	15·2

Tabelle 16. Molekulares Lösungsvolumen von $NaCl$. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Mol pro Liter	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0·0683	17·7	20·6	22·5	23·5
0·0920	18·1	21·4	22·3	22·5
0·1838	18·2	20·4	22·2	23·0
0·3454	18·4	20·4	21·8	22·5
0·7094	18·9	20·6	21·8	22·6

Tabelle 17. Molekulares Lösungsvolumen von KCl. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Mol pro Liter	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0·1343	27·9	30·0	31·6	32·2
0·3649	28·5	30·2	31·2	31·9
0·7019	28·9	30·4	31·4	32·1

Tabelle 18. Molekulares Lösungsvolumen von $RbCl$. $t = 29{\cdot}97°$ C.

Mol pro Liter	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0·04627	33·2	37·0	37·0	35·5
0·09810	33·1	36·0	37·4	36·3

Tabelle 19. Molekulares Lösungsvolumen von *CsCl*.
$t = 29{\cdot}97°$ C.

Mol pro Liter	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0·04608	38·8	41·6	43·2	43·4
0·09318	38·8	41·7	43·1	42·6

Tabelle 20. Molekulares Lösungsvolumen von *KJ*.
$t = 29{\cdot}97°$ C.

Mol pro Liter	1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
0·0918	46·3	47·5	47·8	47·5
0·1828	46·1	47·0	47·5	47·6

Aus diesen Tabellen ergibt sich, dass das molekulare Lösungsvolumen bei Erhöhung des äusseren Druckes zunimmt, und zwar um so stärker, je grösser der Einfluss der vorhandenen Ionen auf das dieselben umgebende Medium ist. Man könnte diese Volumenzunahme der Gleichgewichtsverschiebung im Wasser zuschreiben, wodurch bei hohem Druck ausschliesslich Einzelmolekeln vorhanden sind.

Von Richards und Chadwell[1]) ist die Kontraktion ermittelt worden, welche bei der Dissoziation von 1 Mol Wasser in seine Einzelmolekeln auftritt.

Diese Autoren machen die Annahme, dass die Volumenänderung, welche beim Mischen von Urethan und Wasser eintritt, gleich Null ist. Das Wasser wäre also isofluid mit dem Urethan, so wie es beim System Chlorbenzol—Brombenzol der Fall ist. Sie schliessen dies aus der Gleichheit der Kompressibilität und der sehr geringen Mischungswärme. Beim Mischen wird die stattfindende Volumenänderung nur der Dissoziation der Polymolekeln des Wassers zuzuschreiben sein. Sie ermittelten bei verschiedenen Konzentrationen die molekulare Kontraktion pro 1000 g Wasser. Durch Extrapolation auf 100 % Urethan, wo somit das Wasser gänzlich als Monohydrol vorhanden sein wird, finden sie die Kontraktion, welche eintritt, falls 1000 g Wasser (gedacht als Gleichgewichtsgemisch der verschiedenen Formen) sich in die monomere Form umwandelt. Sie finden für diese Kontraktion 42 cm^3, einen Wert, der sich ziemlich genau feststellen lässt, da Urethan sich bis zu sehr hohen Konzentrationen in Wasser auflöst.

---

[1]) Richards und Chadvell, J. Am. chem. Soc. 47, 2283. 1925.

Als spezifisches Volumen des flüssigen Polyhydrols wählen sie dasjenige des Eises. Besser ist es wohl, um in Analogie mit anderen Stoffen, welche sich normal verhalten, die Schmelzvolumenänderung in Rechnung zu bringen. Dieselbe beträgt im Mittel etwa 8%. In diesem Falle wird das spezifische Volumen des flüssigen Polyhydrols $1{\cdot}090 + 0{\cdot}087 = 1{\cdot}177$. Der Ausdehnungskoeffizient des Wassers bei 100° C beträgt etwa 0·0008, so dass derjenige des Monohydrols bei 20° C auf etwa 0·0009 zu schätzen ist. Bringt man 1000 g Wasser von 0° auf 20° C, so nimmt das Volumen um 1·8 cm³ zu. Falls Assoziation nicht eintritt, würde bei 0° C das Volumen um $18 - 1{\cdot}8 = 16$ cm³ geringer sein als bei 20° C.

Beim Übergang von 1000 g Wasser bei 20° C in das Monohydrol tritt eine Kontraktion ein von 42 cm³. Bei 0° C wird dieselbe $16 + 42 = 58$ cm³ betragen.

Die Volumenänderung, welche den Übergang von 1000 g Polyhydrol (dessen berechnetes spezifisches Volumen 1·177 beträgt) in Wasser von 0° C begleitet, beträgt $1177 - 1000 = 177$ cm³.

Wandelt 1000 g Polyhydrol sich in dessen monomere Form um, so beträgt die Konzentration $177 + 42 = 219$ cm³, und pro Mol somit 3·9 cm³. Der Prozentsatz an Polyhydrol beträgt bei 0° C $\frac{58}{219} \cdot 100 = 27\,\%$, bei 20° C $\frac{42}{219} \cdot 100 = 19\,\%$ und bei 30° C $\frac{34}{219} \cdot 100 = 16\,\%$.

Die Volumenänderung, welche eintritt, falls sich 1 Mol Wasser (als Gleichgewichtsgemisch) bei 30° C in die monomere Form umwandelt, beträgt also $0{\cdot}16 \cdot 3{\cdot}9 = 0{\cdot}62$ cm³.

Führen wir die Annahme ein, dass die Zunahme des molekularen Lösungsvolumens infolge des äusseren Druckes nur der Volumenänderung zuzuschreiben ist, welche bei der Dissoziation des Polyhydrols eintritt, so ist es möglich, die Zahl der Wassermolekeln der Ionensphäre zu berechnen, wobei wir die Annahme machen, dass der Wassermantel der Ionen nur als Einzelmolekeln besteht.

Tabelle 21 enthält die auf diesem Wege erhaltenen Werte; daneben sind die nach anderen Methoden gefundenen Hydratationszahlen aufgeführt.

Im allgemeinen sind die von uns berechneten Werte kleiner, als die auf anderem Wege gefundenen. Eine der Ursachen hierfür ist die Tatsache, dass wir das Eigenvolumen der Salze als vom Druck unabhängig betrachtet haben, während dieses Volumen infolge des äusseren Druckes abnimmt.

Tabelle 21. Hydratationswerte pro Mol Elektrolyt.

Gelöster Elektrolyt	Aus der Elektrostriktion	Remy	Washburn	Manchot
$K_4Fe(CN)_6$.	37	—	—	—
$MgSO_4$ . . .	21	—	—	±24
$NaCl$	8	12	12·4	11·8
KCl	7	9	9·4	8·9
$RbCl$	6	—	—	—
$CsCl$.	7	—	8·7	—
KJ.	3	—	—	—

Zusammenfassung.

Beim Auflösen von Elektrolyten lässt sich ein Teil der dabei eintretenden Volumenänderung der elektrischen Ladung der in der Lösung vorhandenen Ionen zuschreiben. Infolge der gleichzeitig eintretenden Mischvolumenänderung hält es schwer, den Effekt, der auf Rechnung der Ladung zu setzen ist, zu ermitteln. Wir bestimmten für die isomeren komplexen Kobaltverbindungen, welche infolge intramolekularer Gruppenverschiebung Ionen von verschiedener Wertigkeit zu liefern imstande sind, den Unterschied zwischen den Kontraktionen. Der Einfluss der Ladung tritt hier deutlich zutage.

Die Umwandlung der Säureamide in die Ammoniumsalze der entsprechenden Fettsäuren ist von einer bedeutenden Volumenänderung begleitet, die wir teilweise der Ladung der Ionen zuschreiben dürfen. Für die ersten drei Terme der Fettsäurereihe wurde diese Kontraktion ermittelt.

Beim Silberperchlorat, das in Benzol sowohl wie in Wasser leicht löslich ist, wurde in erstgenanntem Medium eine viel grössere Kontraktion gefunden. Hieraus ergibt sich, dass nicht nur die Ladung imstande ist, bedeutende Volumenänderungen herbeizuführen.

Es wurde für eine Anzahl von Elektrolyten die Richtigkeit der Annahme geprüft, dass unter Druck eine bedeutende Abnahme der Elektrostriktion auftritt. Zu diesem Zwecke war es erforderlich, die spezifischen Volumina von Elektrolytlösungen unter Druck sehr genau zu ermitteln. Es trat bei den untersuchten Lösungen eine bedeutende Abnahme der Elektrostriktion ein. Für dieses Verhalten wurde eine Erklärunggegeben.

Aus den erhaltenen Daten berechneten wir die Hydratation der untersuchten Salze und fanden Anschluss bei den Werten, welche auf anderem Wege ermittelt waren.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.

Juni 1928.

Irreversible Prozesse in kolloidalen Systemen und Theorie der Sorptionshysteresis[1]).

Von

B. Iliin.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 24. 4. 31.)

Es ist auf eine besondere Eigentümlichkeit der Kolloide hinzuweisen, in vielen Fällen Abhängigkeit ihrer Eigenschaften von der Vorgeschichte ihrer Gewinnung zu zeigen. Es wird die Theorie der Sorptionshysteresis auf Grund der Integralgleichungen gegeben.

1. Sorption durch ein Kolloid und Vorgeschichte seines Lebens.

Van Bemmelen hat als erster die Erscheinung der Hydration und Dehydration von anorganischen Gelen, Kieselerde und Ferrihydroxyd genau untersucht. Es erwies sich, dass die Menge von absorbiertem und verlorenem Wasser von dem Wege abhängt, der beim Übergang aus einem Zustand in einen anderen zurückgelegt wurde. Wenn man auf der Abszissenachse den Dampfdruck (die Dampfspannung) und auf der Ordinatenachse die Wassermenge im Kolloid aufträgt, so ergibt sich, dass ein und derselben Dampfspannung verschiedene Wassermengen entsprechen können in Abhängigkeit von den verschiedenen Richtungen, in denen die Wässerung oder Entwässerung stattfindet. Es findet etwas der magnetischen Hysteresis Analoges statt, weshalb van Bemmelen diese Erscheinung Absorpationshysteresis benannt hat.

Später haben sich Rakowski und Katz mit dieser Frage beschäftigt. Rakowski trocknete das Kolloid in einem geschlossenen Gefäss (Exsiccator) über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz. Danach wurde das entwässerte Kolloid nacheinander in Exsiccatoren gebracht, in denen Schwefelsäure in allmählich abnehmender Konzentration enthalten war, und darin wieder bis zu konstantem Gewicht belassen (siehe Fig. 1). Jedesmal wurde die entsprechende Dampf-

[1]) Die Grundresultate dieser Theorie sind auf dem Kongress russischer Physiker 1923 vorgetragen und im J. Russ. Ges. [phys.] 58, 701. 1926 veröffentlicht. Siehe auch die Monographie von B. Iliin (unter Mitwirkung von P. Rehbinder, W. Sementschenko, W. Tarassoff u. a.), Molekularkräfte und ihre elektrische Natur (russisch), 1929.

spannung gemessen (auf der Abszissenachse aufgetragen) und die Wassermenge im Kolloid bestimmt (auf der Ordinatenachse aufgetragen).

Dies liefert eine Kurve der Wasseraufnahme des Kolloids bei konstanter Temperatur (Wässerungsisotherme). Das in dieser Weise entwässerte Kolloid wurde dann durch dieselben Exsiccatoren in umgekehrter Reihenfolge hindurchgeleitet und so eine Entwässerungsisotherme erhalten. Es erwies sich, dass beide Isothermen nicht aufeinanderliegen. Fig. 1 zeigt den einfachsten Fall dieser Hysteresis für Weizenstärke.

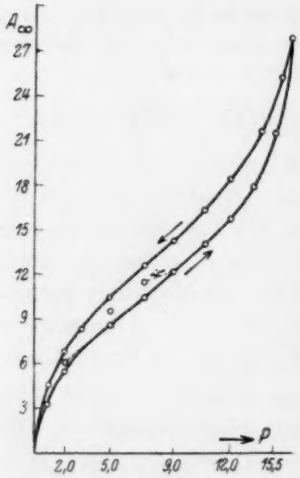


Fig. 1.

Auf Grund experimentellen Materials kommt RAKOWSKI zu solchen Schlussfolgerungen: „Den Kolloiden ist überhaupt bei konstanter Temperatur nicht eine Kurve der Dampfspannung, sondern eine Spannungsfläche, die von den Hauptkurven der Entwässerung und Erwässerung begrenzt ist, eigen; es existiert eine Reihe von Präparaten ein und desselben Kolloids mit verschiedenem Wassergehalt, aber mit ein und derselben Dampfspannung. Zwei Teile ein und derselben Kolloidprobe, die auf verschiedenen Wegen zu einer gleichen Wasserdampfspannung gebracht sind, werden, wenn sie verschiedene Wassermengen enthalten, im Gleichgewicht sein (bewiesen für SiO_2 und Stärke; Beobachtungsfrist für SiO_2: 1 Jahr, für Stärke: 6 Monate); bei verschiedenen äusseren Einwirkungen, hauptsächlich Temperatur, Art und Weise der Gewinnung, Aufbewahrungsbedingungen des Kolloids, verändern sich seine Eigenschaften irreversibel, es entsteht eine zahllose Reihe seiner Modifikationen, die entsprechenden Kurven der Entwässerung und Erwässerung erhalten jedoch eine irreversible seitliche Verschiebung."

Das Gebiet der „Sorptionshysteresis" oder der „irreversiblen Sorption" ist eng mit der überaus weiten Klasse der irreversiblen Erscheinungen, sowohl in der lebenden als auch in der toten Natur verbunden.

Die von mir weiterhin zur Lösung der Fragen irreversibler Sorption ausgearbeiteten mathematischen Methoden können sofort ohne

besondere Schwierigkeiten in erster Reihe auf solche Erscheinungen, wie irreversible Sedimentation kolloidaler Lösungen, Prozesse der Angewöhnung, Immunitätserscheinungen, Koagulationserscheinungen, irreversible Einwirkung der Temperatur auf Quellung, Alterungsprozesse von kolloidalen System und andere, ausgedehnt werden.

Die hier dargelegte Theorie der Sorptionshysteresis und das Phänomen der Sedimentationshysteresis schlagen einen neuen physikalisch-chemischen Gesichtspunkt in bezug auf die Prozesse der Angewöhnung und der Immunität vor. Die Phänomene der Sorptions- und Sedimentationshysteresis erscheinen gewissermassen als physikalisch-chemische Analoga der bei den Phänomenen der Immunität verlaufenden Prozesse.

Ferner kann das Phänomen der Immunität vom Gesichtspunkt einer reversiblen Adsorption keine Erklärung finden.

Es scheint mir aber, dass das notwendige und genügende Moment beim Immunitätsphänomen die Irreversibilität der Immunitätserscheinungen (speziell der sorptionellen) und ihre Hysteresis (Verspätung) sind. Ausserdem ist darauf hinzuweisen, dass wir in der weiterhin vorgeschlagenen Untersuchung über Sorptionshysteresis die Abhängigkeit gewisser experimentell bestimmbarer Grössen von Druck und Zeit feststellen. Indessen ist leicht zu ersehen, dass dieselbe Methode mathematischer Analyse ohne weiteres auf die Untersuchung der Einwirkung von anderen Zustandsparametern, speziell von der Temperatur, ausgedehnt werden kann.

2. Theorie der Sorptionshysteresis und „integrale Gleichung" einer irreversiblen Sorption.

Wenn die Sorption irreversibel ist, haben wir es mit der Sorptionshysteresis zu tun (siehe Fig. 1). In diesem Falle, wenn wir der Sorptionsisotherme folgend von kleineren zu grösseren Drucken übergehen, erhalten wir einen Zweig der Isotherme, den unteren ↑. Wenn wir aber beim Höhepunkt der Isotherme angelangt, umkehren und uns längs der Isotherme von grösseren Drucken zu kleineren bewegen, so erhalten wir einen zweiten Zweig der Isotherme, der mit dem ersten nicht zusammenfällt, sondern höher liegt (oberer Zweig ↓). Jedem Druck eines äusseren Gases entsprechen auf der Sorptionsisotherme nicht ein, sondern zwei Punkte (in komplizierteren Fällen eine noch grössere

Anzahl). RAKOWSKIS Theorie[1]) erklärt die Hysteresis folgendermassen (siehe Fig. 2): Die Fläche der Isothermen (A_∞, p) ist mit einem Netz irreversibler steigender ↑ und fallender ↓ Isothermen (die sich im Bereich einer Familie nicht durchkreuzen), bedeckt. Falls unser Kolloid einen Punkt C auf dieser Fläche trifft, so verlässt das Kolloid bei streng konstantem p den Punkt C nicht. In Wirklichkeit schwankt der Druck und ist gleich $p \pm \Delta p$, und das Kolloid fängt an, sich längs einer zickzackförmigen Kurve zu bewegen.

Jedoch hat diese Bewegung ihre Grenze. Wenn der Winkel ε zwischen den Isothermen zweier Familien klein genug wird, so hält

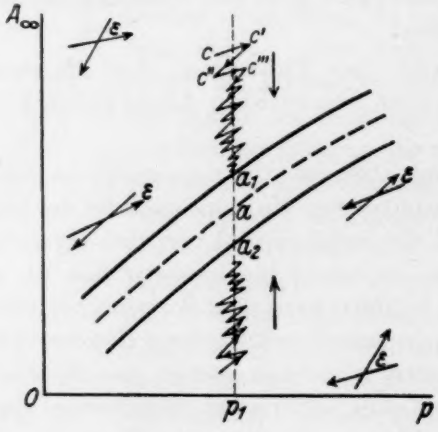


Fig. 2.

das Kolloid in seinem Lauf ein; dies entspricht der oberen Grenzisotherme a_1. Falls das Kolloid einen von der „Isotherme des natürlichen Zustands a" niedriger gelegenen Punkt trifft, so fängt das Kolloid zu steigen an und erreicht den Punkt a_2 auf der unteren Grenzisotherme.

Die Hysteresis (das Nichtaufeinanderliegen der Punkte a_1 und a_2) ist dadurch bedingt, dass der Winkel ε klein wird.

Diese Theorie befasst sich nicht mit einer Konstruierung von Modell und Mechanismus des Vorgangs. Sie löst nicht die Frage, weshalb es ein Gebiet sich durchkreuzender ↑ und ↓ Isothermen gibt, und bietet keine theoretische Gleichung der Isothermen $A_\infty = f(p)$.

[1]) Die hier angeführte Fig. 2 und die Darlegung der Theorie von A. W. RAKOWSKI sind der Arbeit des letzteren „Über Hysteresistheorie der Erwässerung von Kolloiden" entlehnt (Ber. Phys. Abt. Moskauer wiss. Inst. 1, 281. 1921).

Versuchen wir es, den möglichen Mechanismus der Entwässerung und Bewässerung des Kolloids näher zu analysieren.

Wenn wir das Kolloid von einem hohen Druck p' zu einem niedrigen p überführen, ohne bis $t > t_0$ auszuhalten, wo t_0 den Zeitpunkt bedeutet, an dem die jahrhundertelange Veränderung beginnt, so hängt die Menge des von der Stärke beim Übergang von einem höheren Druck zu einem gegebenen niedrigeren adsorbierten Wasserdampfes $\downarrow A_\infty$ nicht nur vom gegebenen Druck, sondern auch von der Vorgeschichte des Kolloids ab.

Das vorhergehende Verweilen des Kolloids in einem Raum mit dem hohen Druck p' ruft im Kolloid auch eine grössere Menge des adsorbierten Dampfes A'_∞ hervor, welche beim Übergang des Kolloids zum gegebenen Druck p ($p < p'$) nicht auf einmal bis zu der diesem p entsprechenden Sorptionskapazität abfällt. Und je grösser der Unterschied zwischen p' und p ist, desto grösser ist auch diese Verspätung, desto grösser ist der Unterschied zwischen realer experimentell festgestellter $\downarrow A_\infty$, die dem gegebenen p entspricht, und der Sorptionskapazität, die eingetreten wäre, sofern keine Verspätung (Hysteresis) stattgefunden hätte.

Die letztere hysteresisfreie Sorptionskapazität kann in Abhängigkeit vom Druck p durch die Sorptionsformel[1])

$$A_0(1 - e^{-\omega p})$$

ausgedrückt werden.

Dann kann man die Differenz $X = \downarrow A_\infty - A_0(1 - e^{-\omega p})$ als $A_\infty(\tau) - A_\infty(t)$ proportional annehmen, wo $t - \tau$ den Zeitunterschied zwischen dem Verweilen des Kolloids unter dem Druck p und dem Druck p' bedeutet. Wenn wir andererseits die relative Differenz

$$y = \frac{X}{A_\infty(\tau) - A_\infty(t)}$$

nehmen, so nimmt mit der Verlängerung der Zeitdauer, welche das Verweilen des Kolloids unter dem gegebenen Druck p von dem unter dem Druck p' trennt, diese Differenz y augenscheinlich immer mehr und mehr ab.

Längeres Aushalten des Kolloids unter dem gegebenen Druck p verringert den Einfluss der Vorgeschichte des Kolloids und schwächt ihn ab[2]).

---

[1]) B. Ilin, Z. physikal. Ch. **107**, 145. 1923. [2]) Siehe z. B. die Arbeit von W. A. Patrick, Coll. Symp. Ann. **7**. 1930.

Es ist uns bekannt, dass alle solchen Prozesse, die den Charakter der Gewöhnung tragen, nach der exponentialen Kurve verlaufen. Deshalb können wir auch hier dieselbe Abhängigkeit $y = k \cdot e^{-\alpha(t-\tau)}$ anwenden, wo α den Abfallkoeffizienten, d. h. den geschichtlichen Koeffizienten bedeutet.

Wenn das Kolloid zum gegebenen Druck p nicht nur von einem höheren Druck p' übergeht, sondern erst eine ganze Reihe Zustände mit den Druck $p', p'', p''' \ldots$ durchmacht, so ist es klar, dass jedem $p^{(n)}$ sein hysteresisches Glied $y^{(n)}$ entspricht. Diese Glieder werden zusammenaddiert und $\downarrow A_\infty - A_0(1-e^{-\omega p})$ ist in diesem Falle gleich:

$$\sum_1^n x^{(n)} = \int_0^t y \cdot \{A_\infty(\tau) - A_\infty(t)\}\, d\tau = \int_0^t k e^{-\alpha(t-\tau)} \cdot \{A_\infty(\tau) - A_\infty(t)\}\, d\tau.$$

Hieraus folgt:

$$\downarrow A_\infty = A_0(1 - e^{-\omega p}) + \int_0^t k e^{-\alpha(t-\tau)} \cdot \{A_\infty(\tau) - A_\infty(t)\}\, d\tau.$$

Ebenso ergibt sich auch die analoge Gleichung für $\uparrow A_\infty$.

Es ist auch ein anderer Gesichtspunkt möglich, der die Ursache der Hysteresis nicht darin sieht, dass wir die Sorptionskapazität $\downarrow A_\infty$ bis $t < t_0$ (wo t_0 die Zeit einer jahrhundertelangen Änderung des Sorptionsprozesses bedeutet) messen, sondern darin, dass das Verweilen des Kolloids im Raum mit dem Druck p' in ihm bestimmte, niemals mehr gänzlich verschwindende (irreversible) Veränderungen hervorruft.

Im letzten Falle, sogar beim Aushalten des Kolloids unter dem Druck p im Zeitintervall $t = \infty$, verschwindet die Hysteresis nicht, weil die irreversible Veränderung des Kolloids während des vorhergehenden Verweilens unter dem Druck p' nicht durch t, sondern durch p' bedingt ist.

Wenn wir bei solchen Voraussetzungen ein Kolloid im Exsiccator bis $t > t_0$ (t_0 Zeit jahrhundertelanger Veränderung) halten, so kann man schreiben:

$$\downarrow A_\infty(p) = A_0(1 - e^{-\omega p}) + \Sigma X,$$

was auf Grund folgender Erwägungen

$$X = k e^{-\alpha(\pi - p)} \cdot \{A_\infty(\pi) - A_\infty(p)\}$$

ist. Je stärker die Sorptionskapazität $A_\infty(\pi)$ die von $A_\infty(p)$ übertrifft, desto grösser wird der Überschuss gegenüber der hysteresislosen Grösse der Sorptionskapazität $A_0(1-e^{-\omega p})$ sein; wenn wir andererseits

$$y = \frac{X}{A_\infty(\pi) - A_\infty(p)},$$

d. h. den Überschuss, der auf ein und dieselbe Veränderung der Sorptionskapazität fällt, nehmen, so wird es klar, dass wir bei Vergrösserung der Druckdifferenz in zwei Exsiccatoren $\pi - p$ diejenige äussere Kraft, welche fest verbundene Moleküle aus dem Kolloid stösst, vermehren oder, anders ausgedrückt, mit einer Vergrösserung von $\pi - p$ nimmt die Zahl (Prozent) der befreiten Moleküle zu, d. h. die Zahl der gebundenen Moleküle nimmt ab:

$$y = k e^{-\alpha(\pi - p)} = \frac{X}{A_\infty(\pi) - A_\infty(p)},$$

$$X = k \cdot e^{-\alpha(\pi - p)} \cdot \{A_\infty(\pi) - A_\infty(p)\}.$$

Gehen wir vom Druck π zu einer Reihe von verschiedenen Drucken π', π'', π''' ..., welche das Kolloid passieren muss, ehe es in den Raum mit einem gegebenen Druck p gelangt, über, so erhalten wir für die Sorptionskapazität folgende Integralgleichung:

$$\downarrow A_\infty(p) = A_0(1 - e^{-\omega p}) + \int_{p_1}^{p} k_1 e^{-\alpha_1(\pi - p)} \cdot \{A_\infty(\pi) - A_\infty(p)\}\, d\pi. \qquad (1)$$

Analog erhalten wir:

$$\uparrow A_\infty(p) = A_0(1 - e^{-\omega p}) - \int_{0}^{p} k_2 e^{-\alpha_2(p - \pi)} \cdot \{A_\infty(p) - A_\infty(\pi)\}\, d\pi. \qquad (2)$$

Wenn wir es mit der Hysteresis VAN BEMMELENS zu tun haben, so hat dort der Lösungskern der Gleichung eine kompliziertere Form als $e^{-\alpha(\pi - p)}$, und deshalb unterscheidet sich die Form der Kurve von der Form der Sorptionshysteresis RAKOWSKIS[1]).

3. Auffinden einer theoretischen Gleichung der Sorptionshysteresis-isotherme und Vergleichung mit einem Experiment.

Von der Vorstellung über Sorptionshysteresis als einer irreversiblen Sorption ausgehend erhalten wir, wie aus Abschn. 2 zu ersehen ist, zwei Isothermenzweige, einen absteigenden und einen ansteigenden.

Es ist klar, dass diese beiden Zweige auch durch eine einzige Gleichung ausgedrückt werden können:

$$\uparrow\downarrow A_\infty(p) = A_0(1 - e^{-\omega p}) + \int_{p'}^{p} k e^{-\alpha \cdot |\pi - p|} \cdot \{A_\infty(\pi) - A_\infty(p)\}\, d\pi, \qquad (3)$$

[1]) Von dem hier dargelegten Gesichtspunkt müssen auch diejenigen irreversiblen Veränderungen betrachtet werden, welche durch irreversible Quellungen kolloidaler Systeme (z. B. Micellen), wie auch durch chemische Prozesse hervorgerufen sind. In diesen Fällen versteht man unter A_∞ Mengen oder Volumina der Veränderungen, die unter der Einwirkung eines Sorptivs im Sorbens verlaufen (der Begriff Sorbens erhält in diesem Falle einen weiteren Inhalt).

doch darf man dabei nicht vergessen, dass für den absteigenden Zweig $p' = p_1$, $k = k_1$ und $\alpha = \alpha_1$, für den ansteigenden Zweig aber $p' = 0$, $k = k_2$, $\alpha = \alpha_2$ und $A_\infty(\pi) - A_\infty(p) < 0$ ist.

Nun lösen wir die erhaltene Integralgleichung nach der Methode der angenäherten Lösungen[1]). Bei der ersten Annäherung kann angenommen werden, dass $A_\infty(\pi)$ und $A_\infty(p)$ unter dem Integralzeichen durch

$$A_\infty(\pi) = A_0(1 - e^{-\omega\pi}) \quad \text{und} \quad A_\infty(p) = A_0(1 - e^{-\omega p})$$

ausgedrückt werden.

Unter dieser Voraussetzung integrierend, erhalten wir:

$$\downarrow A_\infty(p) = A_0 + A_0\left(-1 + \frac{k_1}{\alpha_1 + \omega} + \frac{k_1}{\alpha_1}\right)e^{-\omega p} - \frac{k_1 A_0 e^{+\alpha_1 p}}{(\alpha_1 + \omega)\cdot e^{(\alpha_1+\omega)p_1}} + \frac{k_1 A_0 e^{+(\alpha_1-\omega)p}}{\alpha_1 e^{\alpha_1 p_1}} \tag{4}$$

und

$$\uparrow A_\infty(p) = A_0 + A_0\left(-1 - \frac{k_2}{\alpha_2 - \omega} + \frac{k_2}{\alpha_2}\right)e^{-\omega p} + \frac{k_2 A_0 \cdot e^{-\alpha_2 p}}{\alpha_2 - \omega} - \frac{k_2 A_0 \cdot e^{-(\alpha_2+\omega)p}}{\alpha_2}. \tag{5}$$

Jede von diesen Gleichungen hat folgende Konstanten: A_0, k, ω und α.

Um den Vergleich der Theorie mit den experimentellen Daten zu erleichtern, ersetzen wir eines der Exponentglieder, und zwar dasjenige mit dem kleinsten Exponenten, durch die ersten zwei Glieder seiner Zerlegung nach den Potenzen p. Dann wird die Sorptionskapazität durch eine Gleichung von folgendem Typus ausgedrückt:

$$\downarrow\uparrow A_\infty = a + bp + me^{ip} + ne^{sp}, \tag{6}$$

wobei der ansteigende und absteigende Zweig in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen ihre eigenen Koeffizientenwerte besitzen[2]).

[1]) Volterra, Equations intégrales, S. 78. 1913.

[2]) Diese Gleichung (6), deren wir uns zur Vergleichung von Theorie und Experiment bedienen, hat sechs Konstanten. Wenn man jedoch die Gleichung (6) mit den ihr äquivalenten Gleichungen (4) und (5) vergleicht, so ersieht man, dass diese sechs Konstanten nicht voneinander unabhängig sind und sich auf vier Konstanten A_0, k, ω und α reduzieren lassen. Übrigens sind auch die letzteren vier Konstanten nicht rein empirische, sondern enthalten einen bestimmten physikalisch-chemischen Sinn und unterliegen bestimmten einschränkenden Bedingungen. A_0 und ω werden aus $A_0(1 - e^{-\omega p})$, d. h. aus der Formel für die Sorptionsisotherme, wenn letztere reversibel wäre, bestimmt. Es ist augenscheinlich, dass die Grössenordnung dieser Konstanten nach den Punkten der realen Isotherme, wo die Hysteresis

Tabelle 1 und Fig. 3 zeigen, dass die experimentellen Daten für den absteigenden Zweig folgende Gleichung gut befriedigen:

$$\downarrow A_\infty(p) = +1{\cdot}6 + 0{\cdot}23\,p - 5{\cdot}4\,e^{-p} + 4\,e^{0{\cdot}1p}, \qquad (7)$$

für den ansteigenden Zweig aber folgende:

$$\uparrow A_\infty(p) = -189 + 7{\cdot}1\,p + 220\,e^{-0{\cdot}05p} - 31\,e^{-0{\cdot}24p}. \qquad (8)$$

Tabelle 1[1]) (Fig. 3).

Druck des Wasserdampfes in mm	$A_\infty(p)$ = Wassergehalt der Stärke in Proz.			
	$\downarrow(A_\infty)$ experim.	$\downarrow(A_\infty)$ theor.	$\uparrow(A_\infty)$ experim.	$\uparrow(A_\infty)$ theor.
16·4	27·0	26·0	—	—
15·5	22·9	24·0	20·6	21·7
12·7	17·7	18·8	15·5	16·3
11·0	15·9	16·1	13·7	13·8
9·0	14·0	13·5	12·1	11·6
7·0	12·2	11·3	10·4	10·0
5·1	(9·1)	9·4	8·5	8·6
3·0	7·7	7·4	—	—
2·0	6·2	6·2	5·3	5·1
0·7	3·6	3·4	2·6	2·2
0·0	0·0	0·2	0·0	0·0

Die erhaltenen theoretischen Kurven $\downarrow A_\infty$ und $\uparrow A_\infty$ verfolgen nur den Zweck zu zeigen, dass man die Gleichungskoeffizienten derart wählen kann, dass die theoretischen Kurven mit den experimentellen vollkommen übereinstimmen, indem sie einen charakteristischen Wendepunkt der Isotherme und die Zahlengrösse A_∞ für jeden Druck ergeben. Hier ist nicht das wesentlich, dass diese Gleichung die Form der Sorptionsisotherme ausdrückt (die, wie z. B. bei VAN BEMMELEN, auch eine andere sein kann), sondern dass die gegebene Theorie uns die Möglichkeit

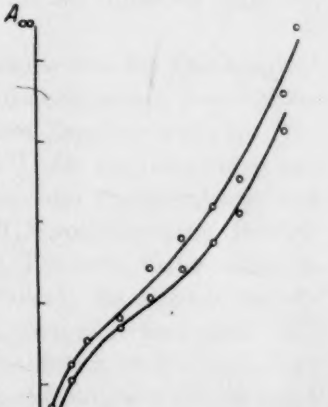


Fig. 3.

nicht bedeutend ist, bestimmt werden kann. Die Konstante k, welche die Zahl der „gebundenen" Moleküle charakterisiert, ist offenbar geringer als 100%.

[1]) $\downarrow(A_\infty)_{\text{theor}}$ und $\uparrow(A_\infty)_{\text{theor}}$ sind nach den oben gegebenen Formeln mit Zahlenkoeffizienten berechnet. $\downarrow(A_\infty)_{\text{exper}}$ und $\uparrow(A_\infty)_{\text{exper}}$ sind der Tabelle 1 der Dissertation von RAKOWSKI (Zur Lehre von der Adsorption, S. 22. 1913) entlehnt.

gibt, unmittelbar und quantitativ gerade das Vorhandensein der Hysteresisschleife bei der Sorption zu erklären.

Die Zahlenkoeffizienten erhielten wir als Resultat ziemlich langwieriger angenäherter Lösungen eines ganzen Systems von Gleichungen und durch entsprechende Auswahl der Exponenten in den Gliedern mit Potenzen, ohne irgendeine gründlichere Analyse der Konstanten unserer theoretischen Gleichungen.

Es ist hierbei eine wesentliche ergänzende Bemerkung zu machen, nämlich die, dass sowohl bei RAKOWSKI als auch bei anderen Autoren $\downarrow A_\infty(p)$ für $p=0$ nicht immer gleich Null ist, sondern verschiedene positive Werte besitzt.

Moskau, Abt. f. Molekularphysik d. Physikal. Instituts d. Universität.

Über die Beeinflussung der Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions durch Zusätze von Ammoniak, Aminen und Pyridin.

Von

Agnes Bathe.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 31.)

Es wird die Wanderungsgeschwindigkeit des reinen Silberions und der Silberionen, welche je 2 Moleküle Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Diäthylamin und Pyridin angelagert haben, gemessen. Mit steigendem Volumen des sich an das Silber anlagernden Stoffes nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit ab. Es erklärt sich dies daraus, dass das Volumen und damit die Reibung des Ions grösser wird. Da sich nun stets 2 Moleküle NH_3, Amine und Pyridin anlagern, so lässt sich die grössere Wanderungsgeschwindigkeit des reinen Silberions nur dadurch erklären, dass sich 2 Moleküle Wasser an das Silberion anlagern.

I. Einleitung.

G. C. Schmidt und M. Keller[1]) haben es wahrscheinlich gemacht, dass sich 2 Moleküle Wasser und Alkohol an das Silberion anlagern. Ihre Methode bestand in folgendem:

Aus der Änderung der Molekulardepression und der Leitfähigkeit nach Zusatz von NH_3 und Pyridin schliessen sie zunächst, dass 2 Moleküle NH_3 bzw. C_5H_5N sich anlagern. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten anderer Forscher[2]). Da ein Überschuss von NH_3 und C_5H_5N ohne Einfluss ist, so müssen die Partialvalenzen des Silbers durch die 2 Moleküle NH_3 bzw. C_5H_5N gesättigt sein. Infolgedessen ist das $Ag(NH_3)_2$- bzw. $Ag(C_5H_5N)_2$-Ion auch nicht mehr imstande, Moleküle des Lösungsmittels anzulagern. Es wurden nun die Wanderungsgeschwindigkeiten dieser Komplexionen bestimmt. Mit steigendem Volumen des sich anlagernden Stoffes (z. B. C_5H_5N im Vergleich zu NH_3) nahm die Wanderungsgeschwindigkeit ab. So ergab sich in Wasser für das Ag-Ion 0·47, für das $Ag(NH_3)_2$-Ion 0·44 und für das $Ag(C_5H_5N)_2$-Ion 0·278 bis 0·356. Das Volumen von NH_3 ist etwas grösser als das des Wassers 0·94 : 0·85. Nimmt man an, dass sich ein H_2O an das Ag-Ion anlagert, so würde das Volumen von

[1]) G. C. Schmidt und M. Keller, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 331. 1929.

[2]) W. Bornsdorf, Z. anorg. Ch. **41**, 132. 1904. A. Reychler, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 557. 1895. Bl. Soc. chim. Belg. **28**, 222. 1914.

$Ag(H_2O)$ sehr viel kleiner sein als das von $Ag(NH_3)_2$, und damit die Wanderungsgeschwindigkeit des ersteren viel grösser. Tatsächlich ist sie nur wenig grösser. Lagern sich dagegen $2H_2O$ an, so würde das Volumen von $Ag(H_2O)_2$ nur etwas kleiner sein als das von $Ag(NH_3)_2$ und ebenso umgekehrt die Wanderungsgeschwindigkeit. Da dies letztere tatsächlich der Fall ist, so schliessen G. C. Schmidt und M. Keller, dass 2 Moleküle Wasser sich an das Ag-Ion anlagern. Ersetzt man NH_3 durch C_5H_5N, so wird das Volumen des Ions $Ag(C_5H_5N)_2$ sehr viel grösser; die Wanderungsgeschwindigkeit dieses Ions muss also sehr viel kleiner sein, was auch tatsächlich der Fall ist.

Ähnlich lagen die Verhältnisse bei den alkoholischen Lösungen, auch bei diesen lagern sich wahrscheinlich 2 Moleküle Alkohol an das Silberion.

Aus der starken Veränderlichkeit der Überführungszahlen von $Ag(NH_3)_2$ und $Ag(C_5H_5N)_2$ namentlich in Wasser schliessen Schmidt und Keller weiter, dass die komplexen Ionen zerfallen, so dass in einer wässerigen Lösung nach Zusatz von NH_3 bzw. C_5H_5N ein Gleichgewicht herrscht zwischen $Ag(NH_3)_2$, $Ag(NH_3)H_2O$, $Ag(H_2O)_2$, $Ag(H_2O)$ und Ag und analog in Alkohol.

Bei den alkoholischen Lösungen waren grosse Schwierigkeiten zu überwinden, denn es bildeten sich ausserordentlich leicht Dendriten; war dies der Fall, dann waren die Beobachtungsreihen wertlos. Versuche, diese Dendritenbildung zu beseitigen, scheiterten, so dass man auf den Zufall angewiesen war, ob man eine brauchbare Reihe erhielt oder nicht. Dadurch kommt aber eine gewisse Unsicherheit in die Ergebnisse. Dies zeigt sich auch darin, dass die von verschiedenen Forschern erhaltenen Werte für die Wanderungsgeschwindigkeiten des Ag-Ions in Methylalkohol ausserordentlich grosse Differenzen zeigen, wie das die folgende Zusammenstellung zeigt:

Carrara[1])	$v = 107$	$n_{Ag} = 0{\cdot}51$	25°
	$v = 152$	$n_{Ag} = 0{\cdot}53$	
Isgarischew[2])	$v = 150$	$n_{Ag} = 0{\cdot}51$ bis $0{\cdot}53$	
Dempwolff[3])	$v = 107$	$n_{Ag} = 0{\cdot}51$	25°
	$v = 5{\cdot}5$	$n_{Ag} = 0{\cdot}53$	
Jones und Basset[4]) . . .	$v = 10$	$n_{Ag} = 0{\cdot}41$	0°

[1]) Carrara, Gazz. **33**, 241. 1903. [2]) Isgarischew, Z. Elektrochem. **18**, 570. 1912. [3]) Dempwolff, Z. Elektrochem. **11**, 125. 1905. [4]) Jones und Basset, J. Am. chem. Soc. **32**, 440. 1904.

Jones und Rouiller[1]) . .	$v = 10$	$n_{Ag} = 0{\cdot}42$	25°
Schmidt und Keller[2]) . .		$n_{Ag} = 0{\cdot}50$	15°

Die nachfolgende Arbeit, welche den wesentlichen Inhalt meiner von der philosophischen und naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Münster angenommenen Dissertation enthält, wurde unternommen, um

1. die Dendritenbildung zu verhindern, und damit das Verfahren zur Bestimmung der Überführungszahlen des Silbers einwandfrei und stets rekapitulierbar zu gestalten;

2. durch andere Zusätze nachzuweisen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit des Silberions von dem Volumen des Zusatzes abhängt.

II. Versuche, die Dentritenbildung zu beseitigen.

Man kann die Dendritenbildung verhindern durch kleine Stromdichten. Dieses Verfahren hat aber bei der Messung der Wanderungsgeschwindigkeit eine Grenze, da bei sehr langer Dauer der Versuche die Diffusion eine neue Fehlerquelle bringt, welche, da sie rechnerisch nicht verfolgt werden kann, alle Messungen illusorisch macht. Nun haben Schmidt und Keller ihre Versuche bereits bis zu 15 Stunden Dauer ausgedehnt; wenn auch ein Einfluss der Diffusion trotz der langen Dauer nicht festgestellt werden konnte, so erschien eine noch längere Dauer aber äusserst bedenklich. Ich habe deswegen versucht, einen anderen Weg einzuschlagen. Wie Förster und Klemm[3]) nachgewiesen haben, bilden sich bei *Cd*, *Sn*, *Th* in ammoniakalischen Lösungen sehr leicht Dendriten; diese können aber sehr weitgehend verhindert werden durch Zusatz von hochmolekularen Stoffen. Diese werden stark adsorbiert und schlagen sich besonders leicht an Spitzen nieder. Hat sich also bei der Elektrolyse eine Spitze gebildet, so bedeckt sie sich alsbald mit dem nichtleitenden hochmolekularen Stoff, wodurch das Weiterwachsen verhindert wird. Auf ähnliche Weise hoffte ich, auch beim Silber zum Ziele zu kommen.

Zum Messen des durchgegangenen Stromes dienten zwei Silber- und ein Kupfervoltameter. In das zweite Silbervoltameter brachte ich die $AgNO_3$-Lösung mit demselben Gehalt und mit einem Zusatz von Gelatine. Es ergab sich folgendes:

---

[1]) Jones und Rouiller, J. Am. chem. Soc. **36**, 470. 1906. [2]) G. C. Schmidt und M. Keller, Z. physikal. Ch. (A) **141**, 339. 1929. [3]) F. Förster und K. Klemm, Z. Elektrochem. **35**, 424. 1929.

Tabelle 1.

Im Voltameter abgeschiedene Menge ohne Zusatz	Im Voltameter abgeschiedene Menge mit Gelatine	Differenz
0·1205	0·1188	— 0·0017
0·2076	0·2031	— 0·0045
0·2110	0·2073	— 0·0037
0·1952	0·1904	— 0·0048
0·2116	0·2105	— 0·0011
0·1894	0·1865	— 0·0029

Ähnliche Ergebnisse erhielt ich mit Bienenwachs und Methylviolett.

Aus der Tabelle ergibt sich, dass die abgeschiedenen Mengen in beiden Reihen ungefähr gleich sind, aber es schied sich das Silber nach Zusatz der organischen Substanzen leicht in schwammiger Form ab, die sehr schwer auszuwaschen war. Der Zusatz bewirkte somit eine Verschlechterung.

In methylalkoholischer Lösung habe ich nur Versuche mit Methylviolett gemacht, da Gelatine und Bienenwachs nicht löslich sind. Ich teile die vielen Versuche nicht mit, da sie ebenfalls nicht zum Ziele führten insofern, als die Dendritenbildung nicht verhindert wurde.

Die starke Dendritenbildung ist von F. Kohlrausch[1]) eingehend untersucht worden. Sie tritt bei hohen EMK auf und erklärt sich aus dem Ausströmen der Elektrizität aus den Spitzen. Kohlrausch hat sie an verdünnten Lösungen von Kupfer- und Zinksulfat, Kupfer-, Silber- und Bleinitrat beobachtet. Da wegen der schlechten Leitfähigkeit der alkoholischen Lösungen die EMK sehr gross gewählt werden muss, um messbare Ströme zu erhalten, so erklärt sich hieraus die stärkere Dendritenbildung in diesem Lösungsmittel im Vergleich zum Wasser.

Da es mir, wie bereits erwähnt, nicht gelungen ist, die Dendritenbildung zu beseitigen und diese in wässeriger Lösung bei passender Wahl der EMK nicht auftritt, habe ich meine Untersuchungen über die Wanderungsgeschwindigkeiten auf wässerige Lösungen beschränkt.

III. Die Leitfähigkeit der Lösungen.

Um zu prüfen, wie sich die Wanderungsgeschwindigkeiten des *Ag*-Ions ändern, wenn man verschiedene Zusätze hinzufügt, die mit

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 212. 1885.

dem *Ag*-Ion ein komplexes Ion bilden, war es meine Absicht, die Überführungszahlen des Silberions nach Hinzufügen von Ammoniak, Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin und den entsprechenden Äthyl-, Butyl- usw. aminen, Anilin, Toluidin usw. zu bestimmen. Es zeigte sich aber, dass die meisten dieser Stoffe sich mit Silbernitrat umsetzen, so dass eine Messung nicht durchgeführt werden konnte. Bei einigen Lösungen war die Reaktion so stark, dass sich nach 12 Stunden — solange dauerte die Bestimmung der Überführungszahl — ein Silberspiegel bildete, bei anderen trat zwar nur eine Trübung ein; aber auch diese Messungen wird man deswegen nicht als einwandfrei ansehen können. Tatsächlich ergaben sich in diesen Lösungen Überführungszahlen, die beträchtlich untereinander abwichen. Ich teile sie deswegen nicht mit. Ob die Trübungen daher rührten, dass in den Aminen noch Spuren anderer Stoffe enthalten waren, vermag ich nicht zu entscheiden, ich halte es aber für wahrscheinlich, da sich Präparate von verschiedenen Fabriken verschieden verhielten. Klar blieben die Lösungen auch während des Stromdurchgangs bei Ammoniak, Methylamin, Äthylamin, Diäthylamin und Pyridin. Infolgedessen habe ich mich auf die Untersuchung dieser Zusätze beschränkt.

Um über die Lösungen eine Übersicht zu bekommen, wurde die Leitfähigkeit untersucht. Diese Messungen sind von M. KONERDING[1]) ausgeführt. Mit ihrer Erlaubnis teile ich einige ihrer Bestimmungen mit, soweit sie für die nachfolgende Untersuchung in Betracht kommen. Die Messmethode war die übliche. Den Aminen kommt eine gewisse Eigenleitfähigkeit zu. Um einen Anhaltspunkt über ihre Grösse zu geben, steht in der dritten Spalte der nachfolgenden Tabellen das direkt gefundene Äquivalentleitvermögen Λ_1 und in der letzten Spalte das Äquivalentleitvermögen nach Abzug dieser Eigenleitfähigkeit Λ_2.

Aus diesen Tabellen lässt sich folgendes entnehmen: Setzt man zu Silbernitrat in Methylalkohol 2 Moleküle Äthylamin bzw. Diäthylamin, so nimmt das Äquivalentleitvermögen stark zu. Dieser grössere Wert wird in konzentrierteren Lösungen kaum geändert, wenn man 4 oder noch mehr Moleküle eines Anions hinzufügt. Hieraus muss man schliessen, dass sich 2 Moleküle Äthylamin usw. an das *Ag*-Ion anlagern. Bei der grossen Leitfähigkeit der konzentrierten Lösungen spielt die Eigenleitfähigkeit der Amine nur eine untergeordnete Rolle,

[1]) M. KONERDING, Diss., Münster 1930, noch nicht gedruckt.

Tabelle 2. $AgNO_3$ in Methylalkohol.

P in Prozent	Anzahl der Moleküle Äthylamin auf 1 Molekül $AgNO_3$	Λ_1	Λ_2
1·21	—	—	42·3
0·60	—	—	52·8
0·33	—	—	61·4
0·15	—	—	72·1
1·18	2·13	58·2	55·7
0·59	—	67·1	63·5
0·30	—	76·3	69·7
0·15	—	83·8	74·5
1·20	4·32	58·8	55·6
0·60	—	69·1	64·2
0·30	—	80·2	72·0
0·15	—	91·3	77·2
1·22	8·42	58·6	54·2
0·61	—	69·4	62·5
0·30	—	82·9	73·2
0.15	—	94·0	77·6

Tabelle 3. $AgNO_3$ in Methylalkohol.

P in Prozent	Anzahl der Moleküle Diäthylamin auf 1 Molekül $AgNO_3$	Λ_1	Λ_2
1·20	—	—	42·3
0·60	—	—	52·8
0·30	—	—	61·4
0·15	—	—	72·1
1·20	3·26	52·0	49·9
0·60	—	61·9	58·4
0·30	—	73·2	67·0
1·21	6·97	51·9	49·2
0·60	—	63·5	59·3
0·30	—	75·7	68·4
0·15	—	85·9	73·6

was sich auch daraus ergibt, dass es gleichgültig ist, ob man die dritte oder die letzte Spalte berücksichtigt. In den verdünnteren Lösungen macht sich dagegen die Eigenleitfähigkeit stark bemerkbar. Für meine Versuche ergibt sich hieraus, dass nur konzentriertere Lösungen für die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeiten in Betracht kommen.

Sehr viel grösser ist die Eigenleitfähigkeit der Amine in Wasser. Ich gebe als Beispiel die folgenden Tabellen:

Tabelle 4. $AgNO_3$ in Wasser.

P in Prozent	Anzahl der Moleküle Methylamin auf 1 Molekül $AgNO_3$	Λ_1	Λ_2
1·21	—	—	98·0
0·60	—	—	104·3
0·30	—	—	108·4
0·15	—	—	113·0
1·22	3·22	95·3	64·5
0·61	—	107·7	64·5
0·30	—	121·8	60·7
0·15	—	136·9	54·3
1·21	6·93	116·9	75·0
0·61	—	145·2	82·3
0·30	—	176·9	86·4
0·15	—	213·9	78·0

Tabelle 5. $AgNO_3$ in Wasser.

P in Prozent	Anzahl der Moleküle Äthylamin auf 1 Molekül $AgNO_3$	Λ_1	Λ_2
1·21	—	—	98·0
0·60	—	—	104·3
0·30	—	—	108·9
0·15	—	—	113·0
1·20	2·14	81·3	55·8
0·60	—	90·6	54·1
0·30	—	100·4	49·2
0·15	—	112·3	43·5
1·20	7·04	103·5	62·4
0·60	—	130·5	66·9
0·30	—	161·1	67·8
0·15	—	193·8	61·9

Beschränken wir uns auf die konzentrierteren Lösungen, so ergibt sich, dass nach kleineren Zusatzmengen das Äquivalentleitvermögen abnimmt, bei grossen Zusatzmengen dagegen, wenn man die Eigenleitfähigkeit nicht berücksichtigt, grösser wird, und wenn man die Eigenleitfähigkeit in Rechnung zieht, ebenfalls kleiner wird. Das Richtigste wäre es wohl gewesen, die Eigenleitfähigkeit von 2 Molekülen der Amine nicht zu berücksichtigen, da diese sich an das Silberion anlagern und nur die Eigenleitfähigkeit des Überschusses über 2 Moleküle in Rechnung zu ziehen, aber eine derartige Rechnung kann auch nicht als frei von Willkür angesehen werden, da, wie in der Einleitung auseinandergesetzt, die komplexen Ionen zerfallen. Die grosse Zunahme des direkt gefundenen Äquivalentleitvermögens (d. h. ohne Be-

rücksichtigung der Eigenleitfähigkeit) bei grossen Zusatzmengen rührt sicher daher, dass das überschüssige Amin beträchtlich dissoziiert ist und an der Stromleitung teilnimmt. Dies beweisen auch die verdünnteren Lösungen. Für mich ergibt sich hieraus die Regel, den Zusatz der Amine möglichst klein zu machen.

Diese beiden Gesichtspunkte:

1. Messung der Überführungszahlen in konzentrierteren Lösungen und

2. Hinzufügen von möglichst kleinen Zusatzmengen

habe ich im folgenden berücksichtigt.

IV. Apparatur und Herstellung der Lösungen.

Für meine Versuche benutzte ich denselben Apparat wie BIRKENSTOCK[1]) und KELLER, der aber nach kleinen Änderungen folgende Gestalt hatte: Das Anodengefäss *A* wird durch einen guten Schliff an

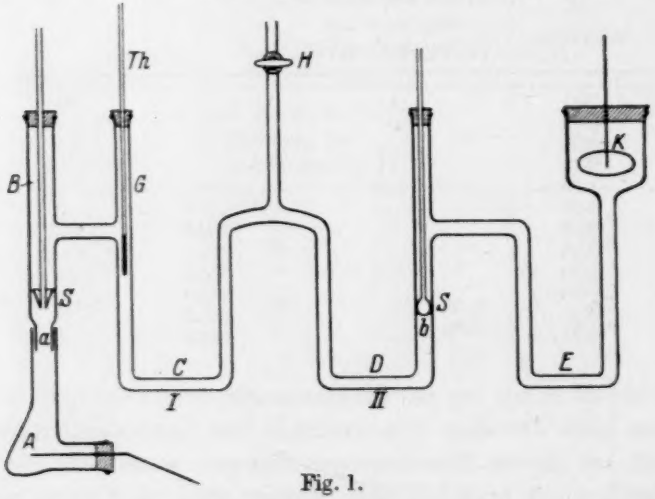


Fig. 1.

das Rohr *B* angesetzt. Dieses setzt sich wieder in drei U-förmig gebogene Glasrohre *C*, *D* und *E* fort. Das Ansatzrohr bei *G* dient zur Einführung eines Thermometers. *E* ist nach oben hin stark erweitert, um die Kathode leicht einführen zu können. Der Glashahn *H* dient zur Entnahme der für die Analyse nötigen Mengen der mittleren Lösungen. Zur Abschliessung der Kathodenlösung in *K* von der Lösung

[1]) W. BIRKENSTOCK, Z. physikal. Ch. (A) **138**, 432. 1928.

in *D* wird ein mit einem guten Schliff versehener Glasstöpsel *S* benutzt. Nach Beendigung des Versuchs wird der Stöpsel, der sich während der Elektrolyse im oberen Teil des Rohres befindet, nach unten geschoben und bei *b* festgeklemmt.

Zur Bestimmung der Überführungszahlen wurde die Konzentrationsänderung an der Kathode bestimmt. Als Elektroden gebrauchte ich reines *Ag*, das als Anode und Kathode die Gestalt einer durchlöcherten Platte hatte. Das Silber schied sich an der Kathode fest ab, nach Hinzufügen der Zusätze dagegen oft in loser schwammiger Form. Wenn diese Abscheidungen sich lösten, so wurde die Lösung in dem Verbindungsrohr nicht dadurch gestört, wie die Untersuchung der Lösung an den Stellen *I* und *II* zeigte, bei der keine Konzentrationsänderung festgestellt wurde. Die Kathodenlösung konnte durch einen Schliff abgetrennt werden, und durch Umkippen des Apparats brachte man die Lösung in einen Kolben. Die Lösungen wurden filtriert, um die losen abgefallenen Teile der Kathode zu entfernen. Das Überführungsgefäss war mit einem Milliamperemeter, zwei Silbervoltametern und verschiedenen Widerständen in einen Stromkreis von 80 bis 150 Volt geschaltet.

Zur Herstellung der Lösungen gebrauchte ich Präparate „pro analysi" von Merck und Kahlbaum. Die Eigenleitfähigkeit des benutzten Wassers betrug $x = 4{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$. Der Silbergehalt der Lösungen wurde durch Titration nach der VOLHARDschen Methode mit Rhodanammonium und Ferrisulfat als Indicator ermittelt. Die Konzentration der Zusätze wurde durch $^1/_{10}$ norm. Salpetersäure und Methylorange als Indicator bestimmt. Jede Titration wurde dreimal ausgeführt, und es ergaben sich höchstens Differenzen bis zu 2 auf der dritten Dezimale. Meinen Tabellen liegen stets die Mittelwerte zugrunde. Die Lösungen wurden stets in Flaschen mit schwarzen Hüllen im Dunkeln aufbewahrt. Ebenso wurden die Überführungsapparate vor Licht geschützt. Die Lösungen wurden für jeden Versuch stets neu angesetzt, um alle Fehler, die durch Verdunsten usw. kommen, möglichst ganz auszuschliessen.

V. Fehler der Methode.

Die Stromstärke war immer sehr klein, höchstens 8 Milliamp. Die durch die Dauer des Versuchs (bis zu 15 Stunden) verursachte Diffusion konnte nicht gross sein, da die Verbindung des Kathodengefässes mit dem Anodenrohr durch ein enges Glasrohr gebildet wird. Zudem zeigte die Lösung an den Stellen *I* und *II* keine Konzentrationsänderung.

Temperaturschwankungen wurden dadurch vermieden, dass die Versuche in einem Zimmer mit konstanter Temperatur ausgeführt wurden. Die Temperaturdifferenzen während eines Versuchs betrugen nie mehr als 1°.

VI. Die Messungen.

Um den Apparat zu prüfen, bestimmte ich zunächst die Überführungszahlen des *Ag*-Ions in einer reinen wässerigen $AgNO_3$-Lösung. Tabelle 6 gibt die erhaltenen Werte, die mit den HITTORFschen[1]) Werten übereinstimmen.

Tabelle 6. Überführungszahl aus einer reinen wässerigen $AgNO_3$-Lösung.

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur in Grad	100 g Lösung führten vor der Elektrolyse in g *Ag*	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Die Kathodenlösung führte vor d. Elektrolyse in g *Ag*	Übergeführte Menge des Kations in g *Ag*	Im Voltameter abgeschiedene Menge *Ag* in g	Überführungszahl des Kations
				Gewicht der Kathodenlösung in g	Gewicht an *Ag* in g	Menge der reinen Lösung in g				
6	10	15	1·3332	149·48	1·8285	146·615	1·9548	0·1323	0·2517	0·4745
5·6	10	14	1·2593	135·04	1·549	132·606	1·1670	0·0979	0·1862	0·4742
5·2	8	14	1·317–	116·31	1·427	114·063	1·5022	0·0752	0·1430	0·4743

Tabelle 7. $AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von NH_3.

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur in Grad	Anzahl der Moleküle	100 g Lösung führten vor der Elektrolyse in g *Ag*	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Die Kathodenlösung führte vor d. Elektrolyse in g *Ag*	Übergeführte Menge des Kations in g *Ag*	Im Voltameter abgeschiedene Menge *Ag* in g	Überführungszahl des Kations
					Gewicht der Kathodenlösung	Gewicht an *Ag* in g	Menge der reinen Lösung in g				
6·0	14	15	1·95	0·71339	116·31	0·6236	115·035	0·81862	0·19248	0·3453	0·44
6·2	13	16	2·13	0·72982	119·32	0·64789	117·983	0·86106	0·21343	0·3838	0·44
6·2	14½	16	2·162	0·4429	114·04	0·21882	113·407	0·46826	0·24944	0·4495	0·44
6·0	15	16	2·165	0·43566	113·58	0·28392	112·913	0·49191	0·20798	0·3742	0·44
6·0	13	16	4·3	0·69844	78·32	0·3244	77·423	0·54072	0·2157	0·3924	0·45
6·0	13	16	5·56	0·70833	87·29	0·3914	86·249	0·6109	0·16066	0·2954	0·45

Ich füge hier noch die korrigierte Tabelle 8 von G. C. SCHMIDT und M. KELLER an, in der verschiedene Schreibfehler enthalten waren und deren Zahlenwerte wichtig für das Folgende sind.

---

[1]) W. HITTORF, Pogg. Ann. 89, 203. 1853.

Tabelle 8.

$AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von 2 Molekülen NH_3.

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur in Grad	100 g Lösung führten vor der Elektrolyse in g Ag	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Die Kathodenlösung führte vor d. Elektrolyse in g Ag	Übergeführte Menge des Kations in g Ag	Im Voltameter abgeschiedene Menge Ag in g	Überführungszahl des Kations
				Gewicht der Kathodenlösung in g	Gehalt an Ag in g	Menge der reinen Lösung in g				
5·8	15	15	1·1672	104·243	0·9975	102·289	1·1940	0·1533	0·3498	0·438
5·8	15	15	1·1672	88·373	0·8190	86·758	1·01026	0·1530	0·3498	0·446
5·8	15	15	1·1672	128·213	1·2740	125·735	1·4675	0·1530	0·3498	0·445
5·8	17³/₄	15·5	0·9598	110·248	0·8981	108·587	1·0423	0·1609	0·3651	0·440
5·8	17³/₄	15·5	0·9598	114·617	0·8803	112·877	1·0834	0·1622	0·3651	0·443
5·8	17³/₄	15·5	0·9598	118·847	0·9187	117·023	1·1232	0·1614	0·3651	0·439
5·3	16¹/₂	15	0·8352	123·15	0·8211	121·494	1·0212	0·1609	0·3543	0·440
5·8	14¹/₂	15	0·6315	94·08	0·4010	91·346	0·5893	0·1495	0·3378	0·442
5·8	14¹/₂	15	0·6315	82·48	0·3370	81·858	0·5281	0·1467	0·3378	0·438

Tabelle 9.

$AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von Pyridin (C_5H_5N).

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur in Grad	Anzahl der Moleküle	100 g Lösung führten vor der Elektrolyse in g Ag	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Die Kathodenlösung führte vor d. Elektro'yse in g Ag	Übergeführte Menge des Kations in g Ag	Im Voltameter abgeschiedene Menge Ag in g	Überführungszahl des Kations
					Gewicht der Kathodenlösung in g	Gehalt an Ag in g	Menge der reinen Lösung in g				
5·8	13	14	2·18	0·87049	89·38	0·37574	88·111	0·60924	0·2335	0·3627	0·356
6·2	15	13	2·39	0·80123	105·84	0·54012	103·466	0·82896	0·28884	0·4457	0·353
6·0	13¹/₂	13	14·57	0·73337	121·25	0·54958	109·221	0·79987	0·25029	0·3854	0·351

Tabelle 10.

$AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von Methylamin (CH_5N).

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur in Grad	Anzahl der Moleküle	100 g Lösung führten vor der Elektrolyse in g Ag	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Die Kathodenlösung führte vor d. Elektrolyse in g Ag	Übergeführte Menge des Kations in Ag g	Im Voltameter abgeschiedene Menge Ag in g	Überführungszahl des Kations
					Gewicht der Kathodenlösung in g	Gehalt an Ag in g	Menge der reinen Lösung in g				
5·8	13	16	1·92	0·66917	113·67	0·50999	112·150	0·75048	0·24049	0·3977	0·395
6·0	13¹/₂	14	3·08	0·42885	92·92	0·15431	92·221	0·39549	0·24118	0·4011	0·398
5·8	15¹/₂	13	4·49	0·68344	107·73	0·42188	106·112	0·72522	0·30334	0·5007	0·392
6·3	14	13	4·68	0·68426	109·21	0·41551	107·547	0·72121	0·31569	0·5179	0·390
5·6	14	11	5·01	0·66722	82·76	0·28849	81·501	0·5438	0·25531	0·4252	0·399
6·1	13	10	7·66	0·66601	99·09	0·34206	97·115	0·64680	0·30474	0·4548	0·396

Tabelle 11.

$AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von Äthylamin (C_2H_7N).

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur in Grad	Anzahl der Moleküle	100 g Lösung führten vor der Elektrolyse in g *Ag*	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Die Kathodenlösung führte vor d. Elektrolyse in g *Ag*	Übergeführte Menge des Kations in *Ag* g	Im Voltameter abgeschiedene Menge *Ag* in g	Überführungszahl des Kations
					Gewicht der Kathodenlösung in g	Gehalt an *Ag* in g	Menge der reinen Lösung in g				
6·0	14	15	2·1	0·76188	90·79	0·43140	88·498	0·67425	0·24285	0·3831	0·36
6·0	13	15	2·5	0·68454	90·48	0·35784	88·216	0·60321	0·24536	0·3895	0·37
6·3	15	14	2·6	0·68126	135·02	0·58100	133·175	0·90704	0·32604	0·5173	0·37
6·1	14½	15	2·7	0·65587	92·22	0·32548	91·067	0·59729	0·27181	0·4321	0·37
6·1	15	16	3·8	0·71023	107·63	0·46534	105·956	0·75254	0·28720	0·4575	0·37
5·8	14	16	6·5	0·71492	117·26	0·58003	115·261	0·82402	0·24399	0·3888	0·37

Tabelle 12.

$AgNO_3$ in Wasser nach Zusatz von Diäthylamin ($C_4H_{11}N$).

Stromstärke in Milliamp.	Dauer des Versuchs in Stunden	Temperatur in Grad	Anzahl der Moleküle [1])	100 g Lösung führten vor der Elektrolyse in g *Ag*	Die Kathodenlösung nach der Elektrolyse			Die Kathodenlösung führte vor d. Elektrolyse in g *Ag*	Übergeführte Menge des Kations in *Ag* g	Im Voltameter abgeschiedene Menge *Ag* in g	Überführungszahl des Kations
					Gewicht der Kathodenlösung in g	Gehalt an *Ag* in g	Menge der reinen Lösung in g				
5·8	13½	17	10·11	0·57241	127·94	0·49332	123·26	0·70742	0·21415	0·3349	0·361
6·0	14	13	15·5	0·49134	116·54	0·29869	110·517	0·54302	0·24433	0·3846	0·365
5·6	15	11	20·2	0·42149	95·74	0·16549	90·320	0·38068	0·21519	0·3397	0·366

Wie aus den Leitfähigkeitsbestimmungen hervorgeht, besitzen die Amine eine nicht zu vernachlässigende Eigenleitfähigkeit. Es erhebt sich die Frage, ob hierdurch meine Überführungszahlen wesentlich gefälscht sind. Hiergegen spricht, dass selbst, wenn man beträchtlich über 2 Moleküle des Amins hinzufügt, die Überführungszahlen kaum geändert werden. Ich habe noch einige Überführungszahlen bestimmt, indem ich in das eine Silbervoltameter die reine Silbernitratlösung und in das andere Silbernitratlösung + Zusatz brachte. Wenn der Strom in beträchtlicher Weise durch den Zusatz transportiert würde, dann müsste eine Differenz zwischen der in beiden Voltametern niedergeschlagenen Menge Silber auftreten.

[1]) Es mussten grössere Mengen von Diäthylamin zugefügt werden, um den Niederschlag aufzulösen.

Tabelle 13.

Im Voltameter reine $AgNO_3$-Lösung	Überführungszahl des Kations	Im Voltameter $AgNO_3$-Lösung + Pyridin	Überführungszahl des Kations
0·3627	0·3562	0·3631	0·3582
0·3091	0·3482	0·3096	0·3503

Die Differenz zwischen den Ergebnissen in den beiden Voltametern liegt innerhalb der Beobachtungsfehler. Da das Pyridin keine Eigenleitfähigkeit hat, ist die Übereinstimmung der Werte in den beiden Voltametern selbstverständlich. Die Differenzen zwischen den beiden Voltametern mit Aminzusätzen waren beträchtlich. Das Silber schied sich aber in den Voltametern mit den Zusätzen stets in lockerer Form ab und war daher schwer auszuwaschen. Es ist daher möglich, dass die Differenz in den beiden Voltametern zum Teil daher rührte, dass die Analysen nicht genau ausgeführt werden konnten. Berücksichtigte ich allein das Voltameter mit der reinen $AgNO_3$-Lösung, so erhielt ich wieder Werte, die den obigen Tabellen entsprechen.

VII. Besprechung der Messungen.

Zwischen den Leitfähigkeits- und Überführungsbestimmungen besteht eine Diskrepanz, insofern als die ersteren einen beträchtlichen Einfluss des Zusatzes zeigen, der nur von der Eigenleitfähigkeit herrühren kann; bei den Überführungsmessungen finden wir dagegen diese Beeinflussung nicht. Ich vermag dieses vorläufig nicht zu erklären. Immerhin halte ich die Bestimmungen mit kleinen Zusatzmengen für einwandfreier. Da aber auch bei grösseren Zusatzmengen dieselben Werte für die Überführungszahlen erhalten werden, so bilde ich aus allen das Mittel und erhalte dann die folgende Tabelle:

Tabelle 14. Überführungszahlen in Wasser.

Ag	0·474
Ag + Ammoniak . .	0·44
Ag + Methylamin .	0·39
Ag + Äthylamin . .	0·37
Ag + Diäthylamin .	0·36
Ag + Pyridin	0·278 bis 0·35[1]

[1]) Die Überführungszahlen mit Pyridinzusätzen sind stark abhängig von der Konzentration, wie bereits Schmidt und Keller (Z. physikal. Ch. (A) **141**, 338. 1929) gefunden haben. Ich habe die Bestimmungen dieser Forscher bei der obigen Aufstellung mitberücksichtigt.

Aus der Tabelle ergibt sich: Mit steigendem Volumen des sich an das Silberion anlagernden Stoffes nimmt die Wanderungsgeschwindigkeit des komplexen Silberions ab. Es erklärt sich dies daraus, dass das Volumen und damit die Reibung des Ions grösser wird. Da sich nun stets 2 Moleküle NH_3, Amine, Pyridin anlagern, so lässt sich die grössere Wanderungsgeschwindigkeit des reinen Silberions nur durch die Annahme erklären, dass sich 2 Moleküle Wasser an das Silberion anlagern.

Meine Ergebnisse stehen mit denen von SCHMIDT und KELLER in bestem Einklang.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalischen Institut zu Münster i. W. auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Geheimrat Prof. GERHARD C. SCHMIDT ausgeführt. Ich spreche Herrn Geheimrat SCHMIDT, der mit Rat und Tat die Arbeit gefördert hat, meinen herzlichen Dank aus.

Münster i. W., Physikalisches Institut.
22. Mai 1931.

Zur Theorie der lyophilen Kolloide. II.

Von

M. Volmer.

(Eingegangen am 10. 6. 31.)

Berechnung des mittleren Molekulargewichts und Einfluss einer Doppelschicht auf die Kolloidbildung.

Von befreundeter Seite wurde ich vor einiger Zeit darauf aufmerksam gemacht, dass der kinetische Ansatz für das Gleichgewicht in lyophilen Kolloiden[1])

$$c_0 \cdot Z_n \cdot O_n = c_1 \cdot Z_{(n+1)} \cdot O_{(n+1)}$$

[Z_n, $Z_{(n+1)}$ Zahl der Teilchen von der Molekülzahl n und $(n+1)$, c_0 Zahl der gelösten Monomolekeln, c_1 die Zahl dieser, die der Löslichkeit eines $Z_{(n+1)}$-Teilchens entspricht, alles pro Kubikzentimeter; O und $O_{(n+1)}$ Oberfläche der Teilchen] abzuändern ist in:

$$c_0 \cdot Z_n \cdot O_{(n+1)} = c_1 \cdot Z_{(n+1)} \cdot O_{(n+1)}$$

so dass sich ergibt:

$$Z_n = I \cdot e^{-\frac{\sigma \cdot O}{kT}}$$

statt früher

$$Z_n = \frac{I}{O_n} \cdot e^{-\frac{\sigma \cdot O}{kT}}.$$

Das hat zur Folge, dass bei der Berechnung des Verteilungsgesetzes nicht wie bisher gleichen Radiusintervallen, sondern gleichen Volumenintervallen der Teilchen das gleiche statistische Gewicht zukommt. Von der Richtigkeit dieser Änderung überzeugt man sich durch folgendes Gedankenexperiment. In einem sehr grossen Raum mit gesättigtem Dampf befinden sich zwei Standzylinder von verschiedenem Querschnitt mit etwas Kondensat, die nötigenfalls nach oben durch zwei dampfdurchlässige, flüssigkeitsundurchlässige Deckel begrenzt zu denken sind. Die Menisken machen im Lauf der Zeit Höhenänderungen durch. Dabei sind in den zwei Zylindern nicht gleiche Höhenintervalle, sondern gleiche Volumenintervalle gleich wahrscheinlich. Die Zahl der in das Intervall $n \to n+dn$ fallenden Teilchen ist also:

$$Z_{n\,(dn)} = I \cdot \frac{N_0 \cdot \delta}{M} \cdot 4\,r^2 \cdot e^{-\frac{4\,\pi r^2 \cdot \sigma}{kT}} \cdot dr$$

[1]) Z. physikal. Ch. **125**, 151. 1927.

und die Gesamtzahl

$$Z_{\text{total}} = I' \int_0^\infty r^2 \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} dr.$$

Die Gesamtgewichtsmenge des Gelösten ist:

$$G = I' \int_0^\infty \frac{4\pi \cdot s}{3} r^3 \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} \cdot dr.$$

Eine messbare Grösse ist das mittlere Molekulargewicht der Teilchen:

$$\bar{M} = \frac{G}{Z_{\text{total}}},$$

welche von Messungen des osmotischen Druckes oder äquivalenter Grössen geliefert wird.

Theoretisch ist

$$M = \frac{\int_0^\infty \frac{4\pi s}{3} r^3 \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \cdot \sigma}{kT}} dr}{\int_0^\infty r^2 \cdot e^{-\frac{4\pi r^2 \sigma}{kT}} dr}$$

$$M = \frac{N_0 \cdot s}{6\pi} \left(\frac{kT}{\sigma}\right)^{3/2}.$$

Das scheinbare Molekulargewicht einer solchen Lösung enthält keine molekulare Grösse, sondern ergibt sich nur aus Dichte und Grenzflächenspannung. $s = 1$ und $T = 300$ gesetzt, erhält man z. B.:

$$\bar{M} \approx 270 \cdot \frac{\sqrt{\sigma}}{\sigma^2}.$$

Strenge Gültigkeit ist bei $\sigma = \frac{1}{100}$ Dyn zu erwarten; da ist $\bar{M} = 2{\cdot}7 \cdot 10^5$. Extrapoliert man zur Orientierung, so ergibt sich bei $\sigma = 0{\cdot}1$: $\bar{M} = 8900$, bei $\sigma = 1$: $\bar{M} = 270$.

Oberhalb $\sigma = 1$ Dyn hat man also mit der Möglichkeit solcher kolloidaler Lösungen merklicher Konzentration nicht zu rechnen, wohl aber mit der eines grösseren Molekulargewichts, welches schon durch einen geringen kolloidalen Anteil hervorgebracht werden kann.

Das gilt für nicht geladene Teilchen. Die Ladung begünstigt die Kolloidbildung, weil sie unter Umständen die makroskopisch ge-

messene Grenzflächenspannung bei kleinen Teilchen erniedrigt. Wir nehmen an, dass die Potentialdifferenz V zwischen beiden Phasen konstant ist und nicht von der Grösse der Teilchen abhängt, was nur näherungsweise richtig sein kann.

Ferner behandeln wir zum Zweck einer rohen Orientierung das geladene Teilchen als Kugelkondensator und setzen den Radius des Teilchens gleich dem der inneren Belegung. In Wahrheit wird bei nichtmetallischen Teilchen die Ladung von einer Doppelschicht mit beiderseits mehr oder weniger diffusem Charakter getragen. Bei kleinen Kügelchen wird die innere Doppelschicht stark an die Peripherie getrieben, deshalb ist obige Vereinfachung vernünftig. Die Oberflächenspannung ist dann im allgemeinen eine Funktion des Radius, und zwar ist

$$\sigma_r = \sigma_\infty - \frac{V^2}{8\pi a}\left(1+\frac{a}{2r}\right),$$

wo σ_∞ die makroskopisch gemessene Oberflächenspannung, r den Radius des Teilchens und a den Abstand der Belegungen bedeutet. Nur solange $a \ll r$, ist

$$\sigma_r = \sigma_\infty - \frac{V^2}{8\pi a},$$

also unabhängig von r, was in der vorangehenden Arbeit stillschweigend vorausgesetzt war. Der andere Grenzfall $a \gg r$ führt zu

$$\sigma_r = \sigma_\infty - \frac{V^2}{16\pi r}$$

und betrifft eine geladene Kugel in einem vollständigen Dielektrikum.

In den praktisch in Betracht kommenden Fällen schwach ionenhaltiger Flüssigkeiten (reines Wasser, Chloroform usw.) wird leicht der Umstand eintreten können, dass $r \sim a$. Dann wird

$$\sigma_r \sim \sigma_\infty - \frac{3V^2}{16\pi r}.$$

Setzen wir $V = 1$ Volt, $r = 10^{-6}$ cm, so wird $\sigma_r = \sigma_\infty - 0{\cdot}7$ Dyn. Man sieht also, dass der Subtrahend leicht die Grössenordnung von 1 Dyn erreichen kann. Durch die Ladung werden daher auch Flüssigkeitspaare, deren gemessene Grenzflächenspannung über 1 Dyn liegt, zur Kolloidbildung befähigt.

Die Beobachtungen von CARRACIDO[1]) und J. TRAUBE[2]) u. a. verdienen unter diesem Gesichtspunkt höhere Beachtung, als ihnen bisher

[1]) CARRACIDO, An. Soc. espan. **6**, 75. 1908. [2]) J. TRAUBE und KLEIN, Bioch. Z. **120**, 111, 121. 1921.

zuteil wurde. Nachdem die theoretische Möglichkeit nachgewiesen ist, dass es sich dabei um die spontane Bildung kolloidaler oder teilweise kolloidaler Lösung von thermodynamischer Stabilität handeln kann, darf man nicht wie bisher an den Beobachtungen vorübergehen; denn einmal ist Aussicht vorhanden, dass durch das Studium dieser Systeme einfachster Art die Lehre der lyophilen Kolloide aus dem beschreibenden Stadium herausgehoben werden kann, zum anderen liegt wahrscheinlich hier die Erklärung für eine bestimmte Art von Anomalie der Lösungen, die z. B. in den häufig gefundenen, valenzchemisch unerklärlichen höheren Molekulargewichten gelöster Stoffe zum Ausdruck kommt.

Berlin, Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule.

Membranpotential und Adsorption von Wasserstoffionen durch Gelatine und Albumin.

Von

B. N. Ghosh.

(Eingegangen am 1. 6. 31.)

Es wird gezeigt, dass die Gesetze des Adsorptionsgleichgewichts zu quantitativen Werten des Membranpotentials führen, wobei nur die Kenntnis der $H^{\cdot}$-Ionen und Proteinkonzentrationen in der Lösung vorausgesetzt wird.

LOEB[1]) hat das Membranpotential gemessen, das entsteht, wenn ein säurehaltiges Proteinsol durch eine Kollodiummembran vom Wasser befreit wird. Er hat ferner die Gleichgewichtskonzentrationen der Wasserstoffionen auf beiden Seiten der Membran bestimmt und aus der DONNANschen Theorie den jeweiligen Wert des Potentials berechnet. Es ergab sich gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass das Membranpotential einfach aus der bekannten Gleichgewichtskonzentration des $H^{\cdot}$ in dem die Säure und das Protein enthaltenden Sol berechnet werden kann. Dabei wird angenommen, dass 1. Proteine ebenso wie Gelatine Wasserstoffionen adsorbieren, und dass 2. beim isoelektrischen Punkt die Wasserstoff- und Hydroxylionen in gleicher Zahl pro Oberflächeneinheit vorhanden sind.

N_H bezeichne die Zahl von Stellen pro Gramm Gelatine, wo $H^{\cdot}$-Ionen adsorbiert werden können; Θ_1 sei der Bruchteil der Oberfläche, der bedeckt ist, wenn die Gleichgewichtskonzentration des $H^{\cdot}$ gleich C_H ist. Dann haben wir:

$$N_H\Theta_1 = K_1(1-\Theta_1)N_HC_H$$

oder

$$N_H\Theta_1 = \frac{K_1N_HC_H}{1+K_1C_H}, \tag{1}$$

wo K_1 eine Konstante darstellt. Entsprechend können wir für die Adsorption von Hydroxylionen schreiben:

$$N_{OH}\Theta_2 = K_2(1-\Theta_2)N_{OH}C_{OH},$$

wo N_{OH} die Zahl der Stellen pro Gramm Gelatine darstellt, wo OH'-Ionen adsorbiert werden können; Θ_2 ist der Bruchteil der von diesen

[1]) LOEB, Proteins and the Theory of Colloidal Behavior. 1924.

Ionen bedeckten Oberfläche bei der OH'-Konzentration C_{OH} und K_2 eine Konstante. Beim isoelektrischen Punkt wird

$$N_H\Theta_1 = N_{OH}\Theta_2 \quad \text{und} \quad C_H = 2\cdot 10^{-5},$$

also

$$\frac{K_2(1-\Theta_2)N_{OH}C_{OH}}{K_1(1-\Theta_1)N_HC_H} = 1.$$

Unter der Annahme, dass Θ_1 und Θ_2 beim isoelektrischen Punkt gleich sind und gegen Eins vernachlässigt werden können, folgt

$$\frac{K_2N_{OH}}{K_1N_H} = \frac{C_H}{C_{OH}} = \frac{C_H^2}{K_W} = 4\cdot 10^4,$$

wo K_W die Dissoziationskonstante des Wassers darstellt. Wenn die H'-Konzentration über den isoelektrischen Wert steigt, so wird Θ_1 zunehmen und Θ_2 abnehmen. Wir erhalten:

$$N_{OH}\Theta_2 = \frac{K_2N_{OH}}{K_1N_H}\cdot\frac{1}{1-\Theta_1}\cdot\frac{K_W}{C_H^2}\cdot N_H\Theta_1 = 4\cdot 10^4\cdot\frac{1}{1-\Theta_1}\cdot\frac{K_W}{C_H^2}\cdot N_H\Theta_1. \quad (2)$$

Bei Loebs Versuchen wurde ein Kollodiumbeutel, der z. B. Gelatine und HCl enthielt, teilweise in eine Salzsäurelösung getaucht, die dasselbe p_H wie das Sol innerhalb des Beutels besass. Nach Einstellung des Donnan-Gleichgewichts mögen x und y die Salzsäurekonzentrationen ausserhalb bzw. innerhalb des Beutels sein. Wenn die Säure als vollständig dissoziiert angenommen wird, dann sind die H'- und Cl'-Konzentrationen ausserhalb des Beutels beide gleich x. Innerhalb des Beutels ist die H'-Konzentration y, aber die Cl'-Konzentration grösser als y, infolge der Adsorption von Wasserstoffionen durch die Gelatinemicellen. Die Cl'-Konzentration sei $y+z$. Dann beträgt innerhalb des Beutels die Gesamtzahl von positiven Ladungseinheiten $y+N_H\Theta_1$ ($N_H\Theta_1$ bedeutet die Zahl der adsorbierten H'-Ionen) und die Zahl der negativen Ladungseinheiten $y+z+N_{OH}\Theta_2$ ($N_{OH}\Theta_2$ bedeutet die Zahl der adsorbierten OH'-Ionen). Bei elektrischer Neutralität gilt

$$y + N_H\Theta_1 = y + z + N_{OH}\Theta_2$$

oder

$$z = N_H\Theta_1 - N_{OH}\Theta_2. \quad (3)$$

Wenn E das Membranpotential darstellt, so folgt aus der Donnanschen Theorie:

$$E = 0{\cdot}058\log\frac{y+z}{x} - 0{\cdot}058\log\frac{y}{x} = 0{\cdot}058\log\left(1+\frac{z}{y}\right)$$

$$= 0{\cdot}058\log\left(1+\frac{N_H\Theta_1 - N_{OH}\Theta_2}{C_H}\right), \quad (4)$$

wo $C_H = y$ die $H^{\cdot}$-Konzentration innerhalb des Beutels darstellt. $N_H\Theta_1$ kann aus Gleichung (1) berechnet werden, vorausgesetzt, dass N_H und K_1 bekannt sind. Eine Prüfung der LOEBschen Daten (loc. cit.) zeigt, dass 1 g Gelatine fast gesättigt ist, wenn es $609 \cdot 10^{-5}$ cm³ norm. HCl adsorbiert hat. N_H kann daher gleich $610 \cdot 10^{-5}$ gesetzt werden. K_1 lässt sich aus einem experimentell bestimmten Wert von $N_H\Theta_1$ für ein gegebenes p_H berechnen. Die Werte von K_1 wurden für $p_H = 3{\cdot}3$ und $2{\cdot}85$ berechnet; als Mittelwert ergibt sich $26{\cdot}5 \cdot 10^2$. In der Tabelle 1 werden die berechneten Werte von E mit den von LOEB beobachteten Werten verglichen. $N_{OH}\Theta_2$ wurde aus Gleichung (2) berechnet. Es ergibt sich, dass $N_{OH}\Theta_2$ oberhalb von $C_H = 46{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ vernachlässigt werden kann und dann $z = N_H\Theta_1$ wird.

Tabelle 1.

p_H innerhalb des Beutels	$C_H \cdot 10^5$	$N_H\Theta_1 \cdot 10^5$	$N_{OH}\Theta_2 \cdot 10^5$	$(N_H\Theta_1 - N_{OH}\Theta_2) \cdot 10^5$	$E \cdot 10^3$ ber.	$E \cdot 10^3$ beob.
4·56	2·7	40·7	23·6	17·1	25·1	24·0
4·31	4·9	70·2	13·2	57	31·9	32·0
4·03	9·3	120	6·8	113·2	32·5	33·0
3·85	14·1	166·4	4·5	161·9	31·9	32·5
3·33	46·8	338	1·3	336·7	26·5	26·0
3·25	56·2	350·5	—	350·5	24·9	24·5
2·85	141	481	—	481	18·7	16·5
2·52	302	542	—	542	12·9	11·2
2·13	741	579	—	579	7·2	6·4

Es ist bemerkenswert, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von E besteht; sie ist in diesem Falle in der Tat besser, als die Übereinstimmung mit den von LOEB aus der $H^{\cdot}$-Konzentration innerhalb bzw. ausserhalb des Beutels berechneten Werten von E.

LOEB hat ferner die Änderung des Membranpotentials mit der Gelatinemenge untersucht. Der Wert von N_H variiert mit der verwendeten Gelatinemenge. Berücksichtigt man diesen Faktor, so kann das Membranpotential aus den Gleichungen (1), (2) und (4) ermittelt werden (siehe Tabelle 2).

Hier ist also die Übereinstimmung zwischen den berechneten und beobachteten Werten von E ebenfalls gut.

Aus Gleichung (1) kann man den Bruchteil der Gelatineoberfläche ermitteln, der beim isoelektrischen Punkt ($p_H = 4{\cdot}7$) mit $H^{\cdot}$-Ionen bedeckt ist; es ergibt sich dafür 4·9%.

Tabelle 2. N_H für 1 g Gelatine $= 610 \cdot 10^{-5}$. $K_1 = 26{\cdot}5 \cdot 10^2$.

Gelatine in Proz.	$N_H \cdot 10^5$	p_H innerhalb des Beutels	$N_H \Theta_1 \cdot 10^5$	$N_{OH} \Theta_2 \cdot 10^5$	$E \cdot 10^3$ ber.	$E \cdot 10^3$ beob.
2	1220	3·66	448	5·8	38·4	36·5
1·5	915	3·60	364	4·1	34·4	34·0
1	610	3·65	228	3·0	30·2	31·8
0·75	458	3·60	183	1·9	26·5	28·6
0·5	305	3·61	120·6	1·5	22·3	22·7
0·25	153	3·57	63·8	0·7	16·5	19·0

Schliesslich hat Loeb noch das Membranpotential von Albumin- und Salzsäurelösungen bei verschiedenem p_H gemessen (loc. cit.). In diesem Falle kann das Membranpotential auch aus den Gleichungen (1), (2) und (4) berechnet werden. Das von Loeb verwendete Albumin enthielt kleine Mengen Ammoniak. Bei kleinen $H^{\cdot}$-Konzentrationen darf die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten von E infolge der Anwesenheit von NH_4Cl nicht als gut erwartet werden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3. $K_1 = 11{\cdot}5 \cdot 10^2$. $N_H = 480 \cdot 10^{-5}$.

p_H innerhalb des Beutels	$N_H \Theta_1 \cdot 10^5$	$N_{OH} \Theta_2 \cdot 10^5$	$(N_H \Theta_1 - N_{OH} \Theta_2) \cdot 10^5$	$E \cdot 10^3$ ber.	$E \cdot 10^3$ beob.
1·89	450	—	450	4·0	4·0
2·53	371	—	371	10·3	11·0
3·00	256	—	256	16·0	16·0
3·24	191·4	—	191·4	18·4	18·5
3·42	146·1	0·6	145·4	19·8	19·5
3·64	100·3	1·0	99·3	21·1	20·5
3·75	81·5	1·2	80·3	21·5	19·5
4·00	49·5	2·2	47·3	22·0	19·0

N_H und K_1 wurden für die beiden Werte $E = 4 \cdot 10^{-3}$ und $16 \cdot 10^{-3}$ berechnet. Die Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten ist gut.

Es ergibt sich also, dass die Gesetze des Adsorptionsgleichgewichts zu quantitativen Werten des Membranpotentials führen, wobei nur die Kenntnis der $H^{\cdot}$-Ionen- und Proteinkonzentrationen in der Lösung selbst benötigt wird.

Zum Schluss danke ich Herrn Prof. J. C. Ghosh für die Erlaubnis, in seinem Laboratorium zu arbeiten.

Dacca, Indien, Chemisches Laboratorium der Universität.
6. Mai 1931.

Über die Hydrolyse des Jods.

Von

Herman A. Liebhafsky.

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität von Californien.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 25. 3. 31.)

Es werden einige experimentelle Tatsachen angeführt, die dafür sprechen, dass die Hydrolyse des Jods sich erheblich schneller vollzieht als ABEL aus seinen Messungen der Jod-Jodionkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds geschlossen hat.

1928 veröffentlichte E. ABEL[1]) in dieser Zeitschrift eine Deutung der experimentellen Ergebnisse seiner sehr umfangreichen Untersuchung der Jod-Jodionkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds in Essigsäureacetatpufferlösung. Der Kern dieser Erklärung liegt in der kühnen Annahme, dass in diesem Reaktionssystem ausser der Reaktion, in welcher H_2O_2 reduziert wird, nämlich

$$H_2O_2 + J' \rightarrow JO' + H_2O, \tag{1}$$

und jenen Reaktionen, in welchen es oxydiert wird, nämlich

$$H_2O_2 + HJO \rightarrow H^{\cdot} + J' + H_2O + O_2, \tag{2a}$$

und

$$H_2O_2 + JO' \rightarrow J' + H_2O + O_2, \tag{2b}$$

auch die Hydrolyse des Jods

$$J_2 + H_2O \rightarrow H^{\cdot} + J' + HJO \tag{3'}$$

und die Rückreaktion

$$HJO + J' + H^{\cdot} \rightarrow J_2 + H_2O \tag{3}$$

geschwindigkeitsbestimmend sein können[2]). Obgleich dieser Mechanismus eine lange Reihe experimenteller Ergebnisse befriedigend zu erklären vermochte und zu Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (3) und (3') führte, haben wir dennoch hier andere Resultate, mit welchen die numerischen Werte jener Konstanten im Widerspruch stehen, etwas näher zu betrachten.

Das System[3]), in welchem die Reaktion

$$J_2 + 5H_2O_2 = 2H^{\cdot} + 2JO_3' + 4H_2O \tag{4}$$

[1]) E. ABEL, Z. physikal. Ch. **136**, 16. 1928. Zitate früherer Arbeiten sind dort gegeben. [2]) $\rightarrow$ bedeutet, dass ein Vorgang geschwindigkeitsbestimmend sein kann. So weit wie möglich werden wir ABELS Nomenklatur behalten. [3]) BRAY und LIEBHAFSKY, J. Am. chem. Soc. **53**, 38. 1931.

stattfindet, ist im hiesigen Laboratorium seit mehreren Jahren untersucht worden. Das Zeitgesetz der Reaktion ist in erster Näherung

$$-\frac{d[J_2]}{dt} = k[J_2]; \tag{5}$$

es lag schon seit vielen Jahren die Vermutung vor, dass man so die Geschwindigkeit der Jodhydrolyse direkt messen könne. In den ersten Messungen[1]) schien diese Vermutung völlig bestätigt; die Konstanten ($k = 0{\cdot}6$ bei 25° C), welche man so erhielt, waren in befriedigender Übereinstimmung mit dem Wert ABELS für k_3' ($k_3' = 0{\cdot}25$ bei 25° C).

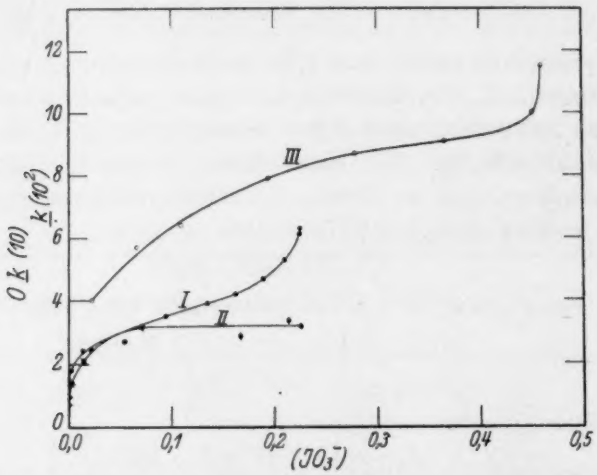


Fig. 1. Änderung von k mit Änderung der Jodatkonzentration. Reihe I: $[H^+] = 0{\cdot}0268$; $[H_2O_2] = 0{\cdot}0039$ bis $0{\cdot}0018$. Reihe II: $[H^+] = 0{\cdot}054$ bis $0{\cdot}071$; $[H_2O_2] = 0{\cdot}10$. Reihe III: $[H^+] = 0{\cdot}0223$; $[H_2O_2] = 0{\cdot}0062$ bis $0{\cdot}0078$.

Als aber die Arbeit weiter schritt, schien es mehr und mehr, als ob hier eine Täuschung vorläge, als ob die Geschwindigkeitskonstante der Jodhydrolyse um mehrere Zehnerpotenzen höher als ABELS k_3' und unsere ersten Werte sein könne. In Fig. 1 findet man das k, durch Gleichung (5) definiert, gegen die Jodatkonzentration aufgetragen.

Die Konzentrationen[2]) für die Versuchsreihen sind unter Fig. 1 angegeben; man bemerkt besonders den Unterschied in $[H_2O_2]$.

---

[1]) BRAY und CAULKINS, J. Am. chem. Soc. **53**, 44. 1931. [2]) [ ] bedeutet „Konzentration von", die Einheiten sind Formelgewichte pro Liter. Der Dissoziationsgrad für starke Elektrolyte ist gleich Eins angenommen.

Weil wir für den Mechanismus der Reaktion (4) hier nicht Platz haben[1]), wollen wir es für zugelassen betrachten, dass, während $[JO_3']$ grösser und grösser wird, $k = k_3'$ werden sollte. Kurve II hat tatsächlich einen Grenzwert $k = 0{\cdot}03$ bei 0° C, ein Wert, welcher bei 25° C ungefähr dem Wert $k = 0{\cdot}6$ (Bray und Caulkins) und dem Wert $k_3' = 0{\cdot}25$ (Abel) korrespondieren würde. Die Kurven I und III[2]) zeigen aber keinen solchen Grenzwert. Nachdem in diesem Reaktionssystem die katalytische Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds der H_2O_2-Konzentration nahezu proportional verläuft, hat man in der Versuchsreihe II rund 30mal so viel Katalyse als in der Versuchsreihe I zu erwarten. An dieser Katalyse ist die Reaktion (2a) beteiligt[3]); infolgedessen wird in II viel mehr J', und durch die Reaktion (3) viel mehr J_2 produziert als in I, und wenn man dem Temperaturunterschied Rechnung trägt, auch als in III. Diese gesteigerte Jodbildung hindert den Zuwachs der Geschwindigkeitskonstante; so erklärt sich der Grenzwert, welchen k in der II. Versuchsreihe erreicht. Da nun bei niedrigen H_2O_2-Konzentrationen die Reaktionsverhältnisse viel einfacher sind, nehmen wir die Kurven I und III als Beweis, dass bei 0° bzw. 25° C die Geschwindigkeitskonstante für die Jodhydrolyse grösser als 0·06 bzw. 1·1 ist. (Die einzige andere Möglichkeit, welche unsere Resultate erklären könnte, scheint eine Reaktion zwischen J_2 und JO_3', zu sein, welche bei hohem $[H_2O_2]$ nicht stattfindet, aber für welche H_2O_2 nötig ist, zu sein; eine solche Erklärung erscheint uns indessen vollkommen unbefriedigend.)

Um die Sache experimentell weiter zu prüfen, wurden Messungen der Sauerstoffentwicklung an H_2PO_4'–HPO_4''- und $HC_2H_3O_2$–$C_2H_3O_2'$-Pufferlösungen unternommen, die mit Jod gesättigt und mit festem Jod als Bodenkörper versetzt waren. Es wurden viele Versuche bei niedrigen H_2O_2-Konzentrationen ausgeführt — niedrige $[H_2O_2]$, um die Katalyse zu vermeiden. Da diese Versuche nicht entscheidend (aber auch nicht widersprechend) ausfielen, sollen sie hier nicht eingehend diskutiert werden. Ihnen folgte eine kurze Versuchsreihe mit viel höheren H_2O_2-Konzentrationen; Katalyse wurde im Anfang der Versuche vermieden, indem kein J' dem Reaktionsgemisch zugefügt wurde. Die Versuchsmethode und der Apparat waren von Abel[4])

[1]) Der Mechanismus der Jodoxydation durch H_2O_2 wird von Liebhafsky (J. Am. chem. Soc. **53**, 2074. 1931) gegeben. [2]) Die Kurven I und II sind schon in Fig. 3 (J. Am. chem. Soc. **53**, 2074. 1931) angegeben. [3]) Die Reaktion (2b) kann man in diesem $[H^{\cdot}]$-Gebiet vernachlässigen. [4]) Abel, Z. physikal. Ch. **96**, 1. 1920.

übernommen; seine ausserordentlichen Vorsichtsmassregeln — Vorsättigung der Lösung mit Sauerstoff, Gebrauch von Quecksilber anstatt Wasser in den Gasbüretten — wurden nicht gebraucht.

Dem feingepulverten Jod (etwa 60 g), welches als Bodenkörper diente, wurde im Reaktionsgefäss ein gemessenes Volumen Pufferlösung zugefügt, der Apparat dann zusammengestellt und der Glasrührer in Bewegung gesetzt. Die Tourenzahl des Rührers betrug etwa 1500 in der Minute. Nachdem die Lösung mit Jod gesättigt war (Zeit der Sättigung, durch Titration eines Teils der Lösung mit Thiosulfat bestimmt, war unter 1 Minute), wurde das Wasserstoffsuperoxyd beigemischt; dies geschah mit ungefähr der Vorrichtung, welche auch ABEL[1]) gebrauchte.

Bei den sehr schnellen Versuchen konnte die Stöchiometrie nicht geprüft werden, denn es ging in der Zeit, welche zum Ausleeren der 100-cm^3-Gasbürette nötig war, viel Sauerstoff verloren. Bei den langsameren Versuchen aber war die Stöchiometrie nach Vergleich der J_3'-Zunahme mit O_2-Entwicklung bekannt[2]). So fand man, dass das aus der J_3'-Zunahme mit Hilfe des Wertes $\frac{[J_2][J']}{[J_3]} = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-3}$[3]) berechnete[3]) $[J']$, gewöhnlich bis auf ungefähr $\pm 5\,\%$ mit dem aus der O_2-Entwicklung, nach der Gleichung

$$H_2O_2 + J_2 = O_2 + 2H^{\cdot} + 2J' \qquad (6)$$

ermittelten übereinstimmte. Wegen des unregelmässigen Charakters der Abweichungen und der meist geringen Grösse dieser Abweichungen können wir als festgestellt betrachten, dass wir es mit der Bruttoreaktion (6), für welche ABEL die Reaktionen (2a) und (2b) als geschwindigkeitsbestimmend angibt, zu tun haben.

In Fig. 2 ist für zwei Versuche (a und b der Tabelle 1) das Volumen des entwickelten Sauerstoffs gegen die Zeit aufgetragen. Für den langsameren Versuch a fand man für $[J']$ aus entwickeltem O_2 berechnet: $3{\cdot}9 \cdot 10^{-3}$; aus J_3'-Zunahme berechnet: $3{\cdot}6 \cdot 10^{-3}$. $\frac{dO_2}{dt} = v_2$ kann aus der Neigung der Kurven in Fig. 2 berechnet werden. Man sieht, dass diese Geschwindigkeit um so rascher abnimmt, je mehr $[J']$ mit der Zeit grösser und $[H_2O_2]$ kleiner wird. Die Maximalgeschwindigkeit ist somit die Anfangsgeschwindigkeit $(v_2)_A$; jene ist für etliche Versuche

[1]) ABEL, Z. physikal. Ch. **96**, 1. 1920. [2]) Diese Methode ist auch von ABEL (Z. physikal. Ch. **96**, 1. 1920) gebraucht worden. [3]) JONES und KAPLAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 1845. 1928.

in Tabelle 1 angegeben. Die Einheiten für $(v_2)_A$ sind Mole je Liter und Minute; V ist das Volumen des Reaktionsgemisches in Liter ausgedrückt; auf den k_3'-Wert wollen wir später zurückkommen.

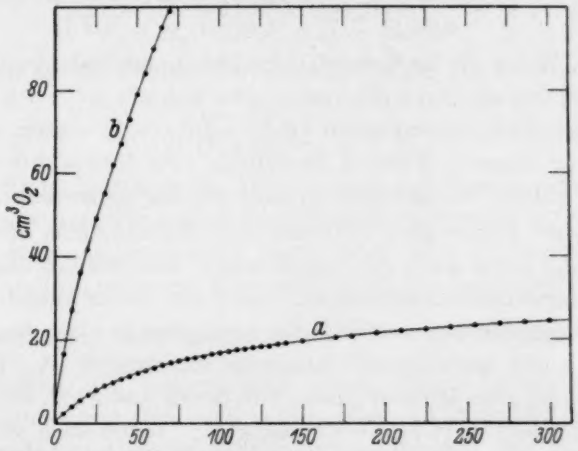


Fig. 2 (siehe Tabelle 1). Ergebnisse zweier Messungen der Sauerstoffentwicklung.

Tabelle 1.

Versuch	$10^7 \cdot [H^+]$	$[H_2O_2]$	V	$(v_2)_A$	k_3'
a	6·6	0·0020	0·6	0·0013	1·0
b	3·3	0·054	0·6	0·011	8·5
c	1·6	0·054	0·6	0·0096	7·4
d	1·6	0·108	0·3	0·012	9·2
e	1·6	0·108	0·3	0·018	14·0
f	23·5	0·397	0·2	0·017	13·0
g	49·0	1·19	0·2	0·014	11·0
h	101·0	1·19	0·2	0·0091	7·0

Für die ersten drei Versuche wurde dasselbe Jod als Bodenkörper gebraucht. Vor Versuch d wurden ungefähr 25 g frischgepulvertes Jod hinzugefügt. Beim Ende des Versuchs c waren die feineren Jodteilchen, die wegen ihrer relativ grösseren Oberfläche die höchste Löslichkeitsgeschwindigkeit zeigen, zum grössten Teil verschwunden. Ein Vergleich der letzten zwei Versuche miteinander zeigt deutlich, dass die Lösungsgeschwindigkeit des festen Jods wenigstens teilweise geschwindigkeitsbestimmend ist. [Die gesteigerte Reaktionsgeschwindigkeit in d ist direkt auf die gesteigerte Jodoberfläche zurückzuführen,

d. h. zur Masse des vorhandenen Jodbodenkörpers hat v_2 keine direkte Beziehung[1]).]

Für v_2 hat ABEL die Gleichung:

$$v_2 = \frac{dO_2}{dt} = [H_2O_2][HJO]\left[3{\cdot}3 \cdot 10^5 + \frac{3{\cdot}6}{[H^{\cdot}]}\right] \tag{7}$$

angegeben. Wenn wir für Versuch d die Durchschnittskonzentration des ersten Zeitintervalls von 5 Sekunden (oder von 5″) $[J'] = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-3}$, und die Gleichgewichtskonzentration $[HJO = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}]$ setzen, so können wir $(v_2)_A$ für diesen[2]) Versuch berechnen. So finden wir $(v_2)_A = 3{\cdot}9$, ein Wert, welcher beträchtlich grösser als der gemessene (0·018) ist.

Ob dieser Unterschied teilweise vom Mechanismus der Reaktion herrührt oder ob er ganz der Langsamkeit, mit welcher das feste Jod sich löst, zugeschrieben werden soll, kann aus dieser kurzen Versuchsreihe nicht geschlossen werden. Sie zeigt aber gewiss, dass die Jodhydrolyse allein nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Es sind ja diese Versuche ganz ähnlich jenen, von denen aus ABEL durch Extrapolierung zu dem Wert $k'_3 = 0{\cdot}25$ gelangte[3]). Wenn auch wir (bei sehr kleinen Werten von $[J']$, Grössenordnung 10^{-4} bis 10^{-3} Mol pro Liter) k'_3 so berechnen wollen, wie ABEL es getan hat, gebrauchen wir die Gleichung:

$$k'_3 = \frac{(v_2)_A}{[J_2]} = \frac{(v_2)_A}{0{\cdot}0013}. \tag{8}$$

Die k'_3-Werte in Tabelle 1 sind so berechnet worden. Man sieht, dass diese in der Grössenordnung von dem Wert $k'_3 = 0{\cdot}25$ verschieden sind; und dabei ist noch zu bemerken, dass diese hohen Werte nicht durch Extrapolation der Messungen, sondern aus den Messungen selbst erhalten worden sind.

Zunächst wurde noch ein anderes Reaktionssystem untersucht. Vor vielen Jahren zeigte ROEBUK[4]), dass die Reaktion

$$H_3AsO_3 + H_2O + J'_3 = H_3AsO_4 + 2H^{\cdot} + J' \tag{9}$$

nach der Differentialgleichung

$$-\frac{d[J'_3]}{dt} = k''[H_3AsO_3]\frac{[J'_3]}{[H^{\cdot}][J']^2} \tag{10}$$

---

[1]) ABEL (Z. physikal. Ch. **96**, 1. 1920, Tabelle 53) hat bewiesen, dass H_2O_2 mit festem Jod nicht merklich reagiert. [2]) Die Gleichgewichtskonzentration $[HJO] = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ wurde bei Gebrauch des Wertes $K_1 = 3 \cdot 10^{-13}$ (BRAY und CONNOLLY, J. Am. chem. Soc. **33**, 1485. 1911) berechnet. [3]) Siehe Fig. 1 (Z. physikal. Ch. **136**, 16. 1928). [4]) ROEBUCK, J. physical Chem. **6**, 365. 1902. **9**, 727. 1905. LIEBHAFSKY, J. physical Chem. **1931**, Juli.

mit dem geschwindigkeitsbestimmenden Vorgang

$$H_3AsO_3 + HJO \rightarrow H_3AsO_4 + H^{\cdot} + J' \qquad (11)$$

verläuft. Zu diesem Vorgang gelangt man, indem man annimmt, dass die Konzentration der unterjodigen Säure durch das Gleichgewicht

$$J_3' + H_2O \rightleftarrows 2J' + H^{\cdot} + HJO, \qquad (12)$$

welches man als die Summe der Gleichgewichte

$$J_3' \rightleftarrows J_2 + J' \qquad (13)$$

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + J' + H^{\cdot} \qquad (14)$$

betrachten kann, bestimmt ist. Wenn nun J_3' mit Wasser nicht merklich reagiert (ABEL hat es in seinen Rechnungen nicht nötig gefunden, eine solche Reaktion anzunehmen), dann muss alles J_3', welches in der Bruttoreaktion (9) reduziert wird, erst durch die Jodhydrolyse in HJO verwandelt werden. Also kann uns $-\frac{d[J_3']}{dt}$ vielleicht ein Mass für die Geschwindigkeit der Jodhydrolyse geben. Eine Untersuchung der Differentialgleichung (10) wird zeigen, dass, in dem Masse wie $[H^{\cdot}]$ und $[J']$ weiter und weiter herabgedrückt wurden, die Reaktion (9) schneller und schneller wird. Im Limes, bei sehr niedrigen $[H^{\cdot}]$ und $[J']$, sollte die Reaktionsgeschwindigkeit von $[H_3AsO_3]$, $[J']$ und $[H^{\cdot}]$ unabhängig und gleich jener der Jodhydrolyse werden. Solange $[J_3']$ nach der Differentialgleichung (10) abnimmt[1]), solange ist man dem Konzentrationsgebiet, in welchem die Jodhydrolyse geschwindigkeitsbestimmend ist, noch nicht nahe.

Wegen der ziemlich hohen Geschwindigkeit, mit welcher diese Versuche verliefen, musste die experimentelle Methode ROEBUCKS etwas modifiziert werden. Die modifizierte Methode[2]) ist schon anderswo beschrieben worden. Als Versuchsmaterial wurden $HClO_4$, NaH_2AsO_3, J_2 und KJ gebraucht. Etliche der Versuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt. (Nur die beste Versuchsreihe ist in der Tabelle angegeben; aber unter allen Versuchen gibt es keine, die

[1]) Es ist zu bemerken, dass bei konstantem $[J']$:

$$\frac{[J_3']}{[J_2]} = \frac{d[J_3']}{dt} \Big/ \frac{d[J_2]}{dt} = \text{const ist.}$$

Da bei unseren J'-Konzentrationen $\frac{d[J_2]}{dt} \ll \frac{d[J_3']}{dt}$ ist, haben wir statt $\frac{d[[J_3'] + [J_2]]}{dt}$ immer einfach $\frac{d[J_3']}{dt}$ geschrieben.

[2]) LIEBHAFSKY, J. physical Chem. **1931**, Juli.

nicht mit dem Hauptschluss, welchen wir von den angegebenen Resultaten ziehen werden, im vollen Einklang stehen.) Die Geschwindigkeitskonstanten k'' und k''' in Tabelle 2 wurden in folgender Weise berechnet. Es wurde angenommen, dass die Anfangskonzentrationen $[H^+]$ (ausser in den letzten drei Versuchen, siehe Anm. 2, Tabelle 2), $[J']$ und $[H_3AsO_3]$ im Reaktionsverlauf konstant blieben. Die Reaktion (9) wäre unter diesen Umständen eine der ersten Ordnung, mit der $[J_3']$-Konzentration als Variable. Dann hat man

$$\frac{d[J_3']}{dt} = k'''[J_3']; \tag{15}$$

$$k'' = k'''[H^+][J']^2; \tag{16}$$

Tabelle 2[1]).

Versuch Nr.	$[H^+]$[2])	$[J']$	$10^3 \cdot [J_3']$	$10^4 \cdot [J_2]$	$10^2 \cdot [H_3AsO_3]$	k'''	$10^3 \cdot k''$	$10^{-2} \cdot k_3'$
26	0·200	0·134	4·28	0·37	5·55	0·015	0·97	0·013
27	0·200	0·134	4·28	0·37	5·55	0·082	5·3	0·096
28	0·072	0·134	4·28	0·37	5·55	0·23	5·3	0·27
29	0·0464	0·134	4·28	0·37	5·55	0·40	6·0	0·47
31	0·0209	0·134	4·28	0·37	5·55	0·60	4·1	0·70
32	0·0462	0·0609	4·24	0·84	5·57	2·1	6·4	1·1
33	0·0156	0·0609	4·24	0·84	5·57	4·0	4·1	2·0
34	0·0096	0·0609	4·24	0·84	5·57	7·1	4·5	3·6
35	0·0049	0·0609	4·24	0·84	5·57	12·1	3·9	6·1
36	0·0058	0·0311	3·74	1·4	5·57	30·0	3·0	8·3

mit Hilfe der integrierten Form der Gleichung (15) kann k''' (und dann k'') berechnet werden. Nachdem im Gang eines Versuchs $[H^+]$ und $[J']$ merklich zunehmen und $[H_3AsO_3]$ merklich abnimmt, haben wir zu erwarten, dass k'', in dieser Weise berechnet, im Gang des Versuchs abnehmen wird. Der Wert von k'' ist daher kleiner, je grösser das Konzentrationsintervall, für welches er berechnet worden ist.

---

[1]) Temperatur für Versuch Nr. 26 war 0° C, für alle anderen Versuche Zimmertemperatur ($19 \pm {}^1/_2$° C).

[2]) Für die ersten sieben Versuche ist $[H^+]$ die Anfangskonzentration, für die letzten drei ist $[H^+]$ die Durchschnittskonzentration. Bei den ersten Versuchen ist diese Rechnung wegen der Grösse von $[H^+]$ nicht nötig. In drei Versuchen in $HC_2H_3O_2$—$C_2H_3O_2'$-Pufferlösungen ($[H^+] = 10^{-4}$, 10^{-5} und 10^{-6}; $[J'] = 0{\cdot}13$; $[H_3AsO_3] = 0{\cdot}005$; $[J_3'] = 0{\cdot}4{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$) verschwand das Jod ungefähr so schnell als es hinzugefügt wurde; es wurden deshalb bei diesen Konzentrationen keine Messungen ausgeführt.

Der Wert $k'' = 9{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$, bei 0° C erhalten, ist mit ROEBUCKS Wert $k'' = 9{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ zu vergleichen[1]). Die Konstanz[2]) der k''-Werte bei Zimmertemperatur ($19 \pm {}^1/_2$° C) weist deutlich darauf hin, dass selbst in Versuch 36, wo $-\frac{d[J_3']}{dt}$ im Anfang 30 $(3{\cdot}88) \cdot 10^{-3}$ oder 0·116 Mole pro Liter pro Minute beträgt, die Gleichung (10) noch Gültigkeit besitzt. Man hat also jenes Konzentrationsgebiet, in welchem die Jodhydrolyse geschwindigkeitsbestimmend ist, noch nicht erreicht. Wenn wir nun hier k_3'-Werte berechnen wollen, gebrauchen wir die Gleichung[3])

$$k_3' = \frac{\frac{d[J_3']}{dt}}{[J_2]}; \qquad (17)$$

die so erhaltenen Werte beruhen auf der Annahme, dass J_3' mit Wasser nicht merklich reagiert; auch sie sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Man sieht, dass diese k_3'-Werte noch höher sind als die in Tabelle 1; der höchste Wert, $k_3' = 830$ (Versuch 36) ist über 300mal so gross als jener, welchen ABEL für die Geschwindigkeit der Jodhydrolyse angegeben hat.

Die experimentellen Tatsachen, welche wir hier betrachtet haben, stehen mit zwei leicht ausführbaren Versuchen in vollem Einklang. Mischt man $Ag^{\cdot}$ im Überschuss mit J_2, so wird die Jodlösung sofort entfärbt und AgJ scheidet aus. Wird OH' im Überschuss gebraucht, ist die Entfärbung gleichfalls momentan. Da wir von dem Mechanismus dieser sehr schnellen Reaktionen wenig wissen, können wir neben anderen Möglichkeiten jene der direkten Reaktion zwischen J_2 und $Ag^{\cdot}$ (bzw. OH') nicht ausschliessen. Es scheint aber doch anschaulicher anzunehmen, dass $Ag^{\cdot}$ bloss mit J', und OH' bloss mit $H^{\cdot}$ reagiert. In diesem Falle ist die Entfärbung der Jodlösung auf die Verschiebung zurückzuführen, welche $Ag^{\cdot}$ (bzw. OH') auf das Gleichgewicht

$$J_2 + H_2O \rightleftarrows HJO + H^{\cdot} + J' \qquad (18)$$

[1]) Der Wert $k'' = 9{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ ist nach einer Umrechnung, die anderswo ausführlich angegeben ist (LIEBHAFSKY, J. physical Chem. **1931**, Juli), erhalten.

[2]) Die Abnahme der k''-Werte bei Versuch Nr. 35 und 36 ist darauf zurückzuführen, dass je schneller der Versuch, um so grösser das Konzentrationsintervall für den berechneten k''-Wert ist. Doch ist der Zunahme an $[H^{\cdot}]$ durch Gebrauch des Durchschnittswertes von $[H^{\cdot}]$ Rechnung getragen worden ist.

[3]) $[J_2]$ in Gleichung (17) ist mittels des Wertes $\frac{[J_2][J']}{[J_3']} = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-3}$ bei 19° C (JONES und KAPLAN, J. Am. chem. Soc. **50**, 1845. 1928) berechnet.

ausübt. Sind diese Betrachtungen richtig, so haben wir hier noch einen Beweis der grossen Geschwindigkeit, mit welcher die Jodhydrolyse vor sich geht.

Schlussbemerkungen.

Wir haben etliche experimentelle Tatsachen, welche mit einem Wert $k_3' = 0{\cdot}25$ für die Geschwindigkeitskonstante der Jodhydrolyse schlecht vereinbar sind, kurz betrachtet. Es bleibt uns nun die schwierige Frage: Ist der Mechanismus der Jod-Jodionenkatalyse des Wasserstoffsuperoxyds erledigt oder nicht? Und auf diese Frage können wir hier keine endgültige Antwort geben. Dass der von ABEL vorgeschlagene Mechanismus richtig sein kann, obwohl $k_3' \gg 0{\cdot}25$ ist, wird wohl jedermann gern zugeben. In diesem Laboratorium sind weitere Messungen, ähnlich jenen der Tabelle 2, unternommen worden, in der Hoffnung, dass diese ein direktes Mass für die Geschwindigkeitskonstanten in Gleichung (7) liefern werden. Nach Abschluss dieser Messungen können wir auf die obige Frage zurückkommen.

Berkeley, California, 28. Februar 1931.

Die Absorption von Stickstoff durch Eisen.

Von

A. Sieverts.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 31.)

Die Löslichkeit von Stickstoff in Eisen wurde zwischen 700° und 1130° bei Atmosphärendruck bestimmt, der Einfluss des Stickstoffdruckes bei 1000° und 1084° untersucht. Es wurden ferner Messungen angestellt über die von Eisen beim Erkalten in Stickstoff zurückgehaltenen Gasmengen und über die Zersetzungsgeschwindigkeit des Eisennitrids.

Das zuerst von A. Fry[1]) entworfene Zustandsdiagramm des Systems Eisen—Stickstoff ist durch die neuen Arbeiten von O. Eisenhut und E. Kaupp[2]) und von E. Lehrer[3]) ergänzt und vervollkommnet worden. In der Abhandlung von Lehrer wird im Anschluss an das Eisen—Wasserstoff—Ammoniak-Gleichgewicht auch die Bildung von Nitrid aus Eisen und Stickstoff besprochen (S. 390). Die graphische Darstellung der Dissoziationsdrucke der Eisennitride an den Phasengrenzen lässt erkennen, dass die Gewinnung der stickstoffreichsten ε-Phase (Fe_2N) aus Eisen und Stickstoff praktisch unmöglich ist, während die γ'-Phase (Fe_4N) bei niederen Temperaturen und sehr hohen Drucken erhältlich sein sollte. Versuche zu ihrer Darstellung aus Eisen und Stickstoff werden in Aussicht gestellt.

Die nach dem Diagramm zu erwartende Löslichkeit von Stickstoff in γ-Eisen war zuerst von P. Beckmann und dem Verfasser im Jahre 1907 beobachtet worden[4]). Zwei weitere kurze Mitteilungen über denselben Gegenstand hat der Verfasser in zusammenfassenden Vorträgen gemacht[5]). Die einzelnen Beobachtungen[6]) aber sind bis

---

[1]) A. Fry, Stahl u. Eisen **43**, 1271. 1923. [2]) O. Eisenhut und E. Kaupp, Z. Elektrochem. **36**, 392. 1930. Vgl. auch E. Lehrer, Z. Elektrochem. **36**, 460. 1930. W. Köster, Arch. Eisenhüttenwesen **4**, 537. 1931. [3]) E. Lehrer, Z. Elektrochem. **36**, 383. 1930. [4]) P. Beckmann, Diss., Leipzig 1907. Sieverts, Z. physikal. Ch. **60**, 129. 1907. [5]) Z. Elektrochem. **16**, 707. 1910. Z. Metallk. **21**, 37. 1929. [6]) E. Jurisch, Diss., Leipzig 1912, referiert Stahl u. Eisen **34**, 252. 1914. Frank Müller, Diss., Leipzig 1911. H. Hagen, Diss., Jena 1928 (dieser Teil der Arbeit ist nicht gedruckt). F. Krüll, Diss., Jena 1930 (im Druck).

jetzt noch nicht im Zusammenhang veröffentlicht worden. Das soll hier nachgeholt werden. Dabei wird auch auf die Untersuchungen von KEIZÔ IWASÉ[1]) und von ERICH MARTIN[2]) einzugehen sein.

Ausgangsstoffe und Apparat.

Die Eisenproben.

Eisen I. Für die ersten Versuche und einige spätere diente reduziertes Eisen von Kahlbaum. Es löste sich in Salzsäure unter Entwicklung von geruchlosem Wasserstoff[3]). Zur Befreiung von Sauerstoff wurde es im Wasserstoffstrom geglüht. Da es dabei stark sinterte, wurde es nachträglich im Mörser zerdrückt, wobei es wieder Sauerstoff aufnahm. Das Metallpulver wurde dann im Absorptionskolben durch wiederholtes abwechselndes Zugeben und Abpumpen von Wasserstoff nochmals reduziert und nun reiner Stickstoff zugegeben.

Eisen II. Günstiger als Eisen I verhielt sich ein als „Eisen Kahlbaum" bezeichnetes Pulver, dessen Darstellungsart uns nicht bekannt geworden ist und das die Firma jetzt nicht mehr in den Handel bringt. Auch nach 12stündigem Erhitzen in Wasserstoff auf 1100° bis 1200° liess sich das Eisen II nach Zertrümmerung des zur Reduktion benutzten Rohres sehr rasch pulvern und in den Absorptionskolben bringen. Freilich war auch hier die Aufnahme von Luftsauerstoff nicht ganz zu vermeiden, wie die zuerst ausgeführten Absorptionsversuche mit Wasserstoff zeigten (vgl. die folgende Abhandlung).

Eisen III wurde aus Eisennitrid durch Erhitzen gewonnen. Das Eisennitrid mit 11·1 % N war aus Eisen II durch Erhitzen in reinem Ammoniak dargestellt worden.

Der Stickstoff.

wurde nach v. KNORRE[4]) aus einer Lösung von Natriumnitrit, Ammonsulfat und Kaliumchromat entwickelt. In einer Versuchsreihe (HAGEN) kam käuflicher Stickstoff aus einer Stahlflasche zur Verwendung, der von Sauerstoff durch Überleiten über erhitzte Kupferspiralen befreit war. Für die letzten Versuche endlich wurde der Stickstoff durch Erhitzen von Eisennitrid (Fe_2N) gewonnen.

---

[1]) KEIZÔ IWASÉ, Sci. Rep. Tôhoku (1) **15**, 531. 1926. [2]) E. MARTIN, Arch. Eisenhüttenwesen **3**, 407. 1929. [3]) Reduziertes Eisen von E. Merck erwies sich als schwefelhaltig. [4]) v. KNORRE, Chem. Ind. **25**, 531. 1903. Z. physikal. Ch. **60**, 133. 1907.

Der Apparat.

Der Absorptionskolben bestand aus Quarzglas. Zur Messung der Absorption diente die wiederholt beschriebene Versuchsanordnung[1]) aus Messbürette mit Niveaurohr und TÖPLER-Pumpe. Die zum Schluss der meisten Versuchsreihen aufgeführte Kontrolle durch Abpumpen des gesamten im Apparat befindlichen Stickstoffs zeigte selten mehr als 0·1 cm^3 Gasverlust an. Die nichtabsorbierte Menge des Gases wurde entweder auf Grund der thermischen Ausdehnung berechnet oder für jede Temperatur durch einen Vergleichsversuch mit reinem Argon bestimmt.

Einfluss der Temperatur auf die Absorption des Stickstoffs bei Atmosphärendruck (Isobaren).

Der Verlauf der Absorption.

Beim Erhitzen von Eisen und Stickstoff tritt merkliche Gasaufnahme erst oberhalb 920° ein; mit grösseren Eisenmengen ist eine geringe Stickstoffabsorption auch zwischen 800° und 900° messbar. Die Absorptionsgeschwindigkeit ist von der Grösse der Eisenoberfläche abhängig; bei einer gegebenen Probe nimmt sie infolge fortschreitender Sinterung von Versuch zu Versuch allmählich ab. Auch bei gut absorbierenden Eisenproben wird das Gleichgewicht unterhalb 1000° nur langsam erreicht. Ist das Eisen aber bei höherer Temperatur gesättigt, so lassen sich konstante Einstellungen für 1000° bis 900° bei absteigender Temperatur verhältnismässig rasch gewinnen.

Beim Abkühlen wird unterhalb 900° vom Eisenpulver der grösste Teil des Gases schnell abgegeben. Um den Gang der Absorption und

Tabelle I. E. JURISCH. 38·47 g Eisen II. N_2 nach v. KNORRE. Vergleichsgas: Argon.

Versuch 104 (fallende Temperaturen). Druck 759 bis 758 mm.

°C	absorb. cm^3 N_2 (*NTP*)	Minuten
1136	5·81	20
1033	6·28	55
981	6·47	95
930	6·65	148
878	(1·21)	210
827	(0·84)	255

Versuch 105 (steigende Temperaturen). Druck 755 bis 753 mm.

°C	cm^3 N_2	Minuten
775	—	25
827	—	55
878	(0·31)	95
930	(0·53)	130
981	(3·35)	180
1033	6·13	260
1136	5·67	305

[1]) Z. B.: Z. anorg. Ch. **131**, 66. 1923.

Tabelle II. F. Krüll. 10·05 g Eisen II. N_2 aus Fe_2N. Thermische Ausdehnung berechnet.

Versuch 5 II.

°C	cm³ N_2	Minuten	°C	cm³ N_2	Minuten
400 bis 850	—	60	1000	1·83	200
900	(—)	75	950	2·00	210
950	2·03	160	900	2·15	240
1000	1·86	180	850	—	260
1050	1·69	190			

Gasabgabe zu kennzeichnen, seien drei Versuche mitgeteilt (vgl. auch Tabelle X auf S. 311). Die Zeit, seit der Zugabe des Stickstoffs ist in Minuten wiedergegeben. Nicht überall wurde die Einstellung des Gleichgewichts abgewartet; in diesen Fällen sind die Absorptionswerte eingeklammert.

In den folgenden Tabellen sind die von verschiedenen Beobachtern gemessenen Absorptionswerte für Stickstoff von 1 Atm. Gesamtdruck zusammengestellt. Alle Zahlen sind auf Milligramm Stickstoff in 100 g Eisen berechnet. Von der Umrechnung auf 760 mm Druck ist abgesehen worden, weil sie die Ergebnisse in keinem Falle um mehr als 1% geändert hätte.

Tabelle III. P. Beckmann. Eisen I[1]). N_2 nach v. Knorre. Thermische Ausdehnung berechnet.

		°C[2])	930	980	1030	1080	
Versuch 35, 36	(13·18 g *Fe*)	mg N_2	26·0	23·8 24·4	22·2	20·5	Druck 758 mm
„ 37	(6·43 g *Fe*)	mg N_2	(23·5)	—	(16·9)	—	„ 751 mm

Tabelle IV. E. Jurisch. 38·47 g Eisen I. N_2 nach v. Knorre. Vergleichsgas: Argon.

	°C	930	981	1033	1084	1136	
Versuch 100	mg N_2	—	—	—	20·8	—	(757 mm)
„ 101	mg N_2	—	—	—	19·1	—	(751 mm)
„ 102	mg N_2	—	—	—	19·6	19.1	(748 mm)
„ 103	mg N_2	—	—	—	20·0	—	(755 mm)
„ 104[3])	mg N_2	21·6	21·0	20·4	—	18·9	(759 mm)
„ 105[3])	mg N_2	—	—	19·9	—	18·4	(755 bis 753 mm)

[1]) Die Eisenprobe war vorher zur Untersuchung der H_2-Absorption benutzt worden. [2]) Die Temperaturen sind korrigiert, was in der ersten Veröffentlichung nicht geschehen ist. [3]) Vgl. Tabelle I.

Das von JURISCH benutzte Eisen I wurde im Absorptionskolben durch strömenden Wasserstoff 9 Stunden lang reduziert. Das Gewicht der Probe verminderte sich dabei von 40·01 auf 38·47 g. Ganz sauerstofffrei war das Eisen auch dann nicht.

Die Versuche in Tabelle V wurden mit dem gleichen Gewicht, aber einer anderen Metallprobe[1]) (Eisen II) ausgeführt. Die Lötstelle des Thermoelements lag auf der Mitte des horizontal angeordneten 8 cm langen Quarzglaskolbens, dessen Temperatur an beiden Enden reichlich 25° tiefer war. In Tabelle V sind die Temperaturangaben deshalb eingeklammert. Doch war das Eisen bei allen Beobachtungen vollständig als γ-Form vorhanden.

Tabelle V. H. HAGEN. 38·46 g Eisen II[1]). Gereinigter Bombenstickstoff. Vergleichsgas: Argon.

	°C	(1000)	(1050)	(1100)	
Versuch XIV	mg N_2	26·3	25·2	24·1	(750 mm)
„ XV	mg N_2	25·1	24·6	—	(753 mm)
„ XVI	mg N_2	27·0	25·9	—	(756 mm)

Mit einer kleineren Menge von Eisen II und mit sehr reinem Stickstoff wurde dann die Absorption nochmals gemessen. Das Eisen war mit Wasserstoff vorbehandelt.

Tabelle VI. F. KRÜLL. 10·05 g Eisen II. N_2 aus Eisennitrid. Thermische Ausdehnung berechnet.

	°C	900	950	1000	1050	
Versuch 5 I	mg N_2	26·0	24·3	22·4	20·5	
„ 5 II[2])	mg N_2	25·4	24·0	22·1	20·0	(749 mm)

Für die Versuchsreihe der folgenden Tabelle VII wurde Eisennitrid (Fe_2N) im Absorptionsapparat auf 600° bis 700° erhitzt. Dabei wurde der Stickstoff vollkommen abgegeben. Nun liess man denselben Stickstoff auf dasselbe Eisen bei Temperaturen oberhalb 900° einwirken.

Tabelle VII. F. KRÜLL. 5·76 g Eisen III und Stickstoff aus 6·46 g Fe_2N. Thermische Ausdehnung berechnet.

	°C	900	950	1000	1050	
Versuch 4 I	mg N_2	24·3	23·5	21·6	20·0	(752 mm)
„ 4 II	mg N_2	25·2	23·7	20·6	19·9	

[1]) Die gleiche Eisenprobe hatte vorher für eine Reihe von Wasserstoffabsorptionsversuchen gedient. Sie war annähernd oxydfrei (vgl. die folgende Abhandlung). [2]) Vgl. Tabelle II.

In Fig. 1 sind alle Ergebnisse für 900° bis 1200° zusammengestellt[1]). Abszissen sind die Celsius-Temperaturen, Ordinaten die von 100 g Eisen gelösten Milligramm Stickstoff. Jeder Tabelle entspricht eine Kurve mit gleicher Nummer. Benutzt sind die mittleren Absorptionswerte jeder Tabelle. Bei der Berechnung übergangen ist nur der ziemlich unzuverlässige Versuch 37 aus Tabelle III und Versuch 100 aus Tabelle IV, dessen hohe Absorptionszahl bei späteren Messungen mit der gleichen Probe nicht wieder erreicht wurde. Hinzugefügt ist

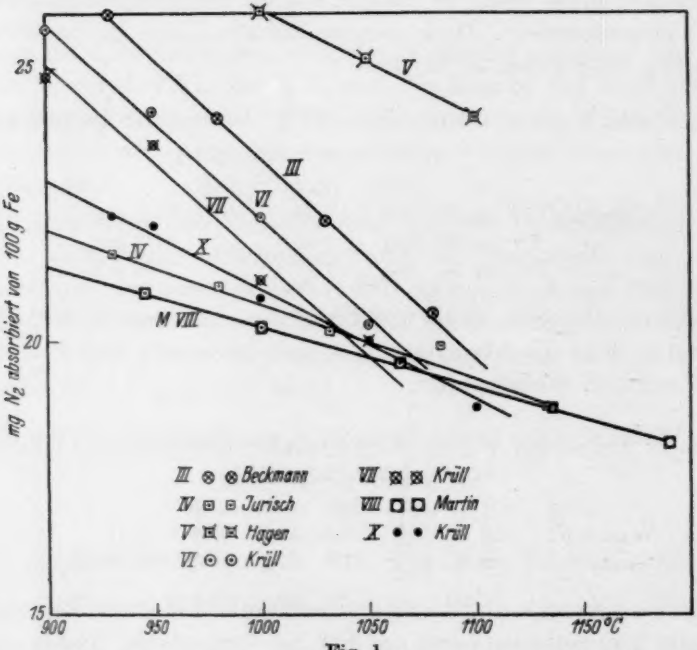


Fig. 1.

noch die Kurve X eines mit 50 g Eisen II ausgeführten Versuchs, der weiterhin noch ausführlich wiedergegeben werden soll (vgl. Tabelle X). Es fällt zunächst auf, dass Kurve V abseits liegt. Hier ist daran zu erinnern, dass in dieser Versuchsreihe ein grosser Teil des Eisens erheblich kälter war, als das Thermoelement anzeigte. Die Kurve müsste also nach links verschoben werden, wodurch sie sich der Kurve III nähert. Im übrigen ist deutlich, dass zwischen 1050° und

[1]) Eine Gesamtübersicht der Löslichkeiten von 700° bis 1200° gibt Fig. 2 (vgl. die Zusammenfassung am Schluss).

1130° alle Beobachtungen nahe zusammenfallen, zwischen 900° und 1050° aber verlaufen die Kurven III, V, VI und VII merklich oberhalb der übrigen. Wahrscheinlich sind die höheren Absorptionswerte die richtigen. Bei den Messungen der Tabelle III (JURISCH) wurde eine deutliche Abnahme der Geschwindigkeit von Gasaufnahme und -abgabe in der Reihenfolge der Versuche festgestellt. Solche Alterung aber führt oft dazu, dass Teile des absorbierenden Metalls praktisch inaktiv werden. Auch war, wie JURISCH ausdrücklich angibt, die Eisenprobe

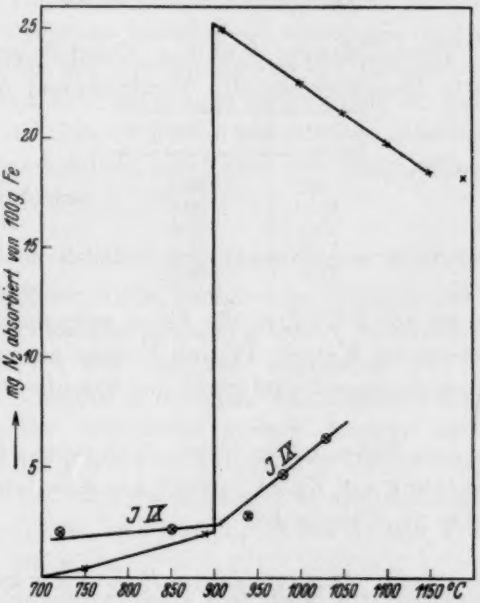


Fig. 2.

trotz 9stündiger Reduktion noch nicht ganz sauerstofffrei. Das gilt erst recht von Versuch X, bei dem das Eisen II „im Anlieferungszustand" benutzt wurde, weil für den eigentlichen Zweck des Versuchs der Sauerstoffgehalt ohne Belang schien[1]). Besonders reines, d. h. von Sauerstoff freies Eisen, lag den Versuchen der Tabellen III und V zugrunde, weil beide Male das Eisen vorher im gleichen Apparat zu Absorptionsversuchen mit Wasserstoff gedient hatte. Reinstes Eisen und reinster Stickstoff aus Eisennitrid ergaben die Werte der

[1]) Eine gelegentliche Sauerstoffbestimmung am Eisen II durch Reduktion mit Wasserstoff ergab 1·58% Sauerstoff.

Kurve III, gegen deren Gewicht höchstens einzuwenden wäre, dass die Eisenmenge und deshalb auch die absorbierten Gasmengen klein waren (1·17 bis 0·96 cm³).

Vor 2 Jahren hat ERICH MARTIN[1]) die Stickstoffabsorption an einem 0·3 mm starken, sehr reinen Blech aus Elektrolyteisen gemessen. Die Gasaufnahme begann oberhalb 900°; bei 1000° erforderte die Einstellung des Gleichgewichts 16 Stunden, die übrigen Werte stellten sich dann „ziemlich schnell" ein. Die Ergebnisse MARTINS seien in der gleichen Form wiedergegeben wie die unsrigen.

Tabelle VIII. ERICH MARTIN. 84·08 g Elektrolyteisenblech. Gereinigter Bombenstickstoff. Vergleichsgas: Argon.

°C	mg N_2/100 g *Fe*
946	20·9
1000	20·3
1065	19·6
1135	18·8
1191	18·2

Die Kurve ist als M VIII in die Fig. 1 aufgenommen. Sie fällt mit den tieferliegenden Kurven IV und X nahe zusammen, was bei der geringen Reaktionsgeschwindigkeit des Eisenblechs wohl zu erwarten war.

Völlig aus dem Rahmen der bisher mitgeteilten Beobachtungen fällt die Untersuchung von KEIZÔ IWASÉ[2]) aus dem Jahre 1926. Seine Resultate enthält die Tabelle IX.

Tabelle IX. K. IWASÉ. 20 g reduziertes Eisen. Stickstoff aus unbekannter Darstellung mit $<$ als 0·05 % O_2. Absorbierte Menge berechnet aus der Einstellung zur Zeit Null (Gaszugabe) und der Endeinstellung.

°C	mg N_2/100 g *Fe*	Minuten[3])
620	1·3	221
722	2·1	240
852	2·2	301
940	2·9	338
980	4·8	353
1030	6·9	330

[1]) ERICH MARTIN, Arch. Eisenhüttenwesen **3**, 407. 1929. [2]) KEIZÔ IWASÉ, Sci. Rep. Tôhoku (1) **15**, 531. 1926. [3]) Zeit seit der Gaszugabe bei jeder Messung.

Die in Fig. 2 eingezeichnete Kurve J IX entspricht der Fig. 19 der Abhandlung von IWASÉ. Über die Löslichkeit von Stickstoff unterhalb 900° wird noch die Rede sein. Bei 900° zeigt die Kurve keinen Sprung, sondern bei etwas höherer Temperatur einen Knick. Das Absorptionsvermögen des γ-Eisens steigt (!) zwischen 940° und 1030°, und erreicht bei der letzten Temperatur einen Wert, der nur ein Drittel der von MARTIN und von uns gemessenen Gasaufnahme beträgt.

Es ist nicht möglich, eine begründete Vermutung darüber aufzustellen, welche Umstände zu den Zahlen IWASÉs geführt haben. Während bei den ebenfalls fehlerhaften Messungen IWASÉs am System Eisen—Wasserstoff der Sauerstoffgehalt der Eisenproben nachweislich einen erheblichen Einfluss gehabt haben muss, ist das für die Stickstoffversuche unwahrscheinlich. Abweichende Absolutwerte der Absorption wären erklärlich, nicht aber der völlig abweichende Verlauf der Absorptionskurve.

Beim Erkalten zurückgehaltener Stickstoff.

Lässt man Eisenpulver, nachdem es oberhalb 900° mit Stickstoff gesättigt war, in dem Gas langsam erkalten, so wird die grösste Menge des Gases zwischen 900° und 800° abgegeben (vgl. Tabelle I, Versuch 104). Doch werden je nach den Abkühlungsbedingungen und der Beschaffenheit der Oberfläche geringe Mengen Stickstoff zurückgehalten. So hielt Eisen I in Versuch 100 der Tabelle IV 8·5 mg *N*, in Versuch 104 bei stark verminderter Reaktionsfähigkeit 11·9 mg *N* (auf 100 g Eisen) fest. In Versuch XIV der Tabelle V blieben dagegen nur 2·6 mg in 100 g *Fe*.

Da das Lösungsvermögen von Eisen für Stickstoff bei 900° am grössten ist, so sollte in Stickstoff bei Atmosphärendruck erhitztes und abgekühltes Eisen höchstens soviel Stickstoff enthalten, wie der Sättigung bei 900° entspricht, d. h. nicht mehr als 0·025% *N*. Das trifft nach den meisten Angaben der Literatur zu[1]). Gelegentlich gefundene höhere Absorptionszahlen sind vielleicht durch die Schwierigkeit verursacht, so geringe Stickstoffgehalte in Eisen genau zu bestimmen[2]).

[1]) GMELINS Handbuch, 8. Aufl., System Nr. 59, Eisen B, S. 140. 1929. WÜST und DUHR, Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. Eisenforsch. **2**, 44 bis 48. 1921. [2]) Eine von mir gelegentlich (Z. Metallk. **21**, 38. 1929) mitgeteilte Messung von 0·06% *N* möchte ich nicht aufrecht erhalten. Sie fällt aus den übrigen eigenen und fremden Beobachtungen heraus.

Die Löslichkeit des Stickstoffs oberhalb 1200° in γ- und δ-Eisen und in flüssigem Eisen ist durch Aufnahme der Gleichgewichtswerte bis jetzt noch nicht bestimmt worden[1]). Es sind Anzeichen dafür vorhanden, dass flüssiges Eisen beim Schmelzpunkt mehr Stickstoff aufnimmt als festes. Denn nach SAWYER[2]) spratzt das in einer Stickstoffatmosphäre geschmolzene Eisen beim Erstarren. Doch gelingt es nicht, durch Schmelzen und Abkühlen in Stickstoff dem Eisen wesentlich grössere Stickstoffmengen einzuverleiben, als beim Erhitzen auf 1000° oder 1100°. So fanden:

B. STRAUSS: 0·03 bis 0·04 % N,

F. ADCOCK: 0·02 % N nach dem Schmelzen in Stickstoff von Atmosphärendruck,

C. B. SAWYER: bei Stickstoffdrucken von 1 bis 3 Atm. 0·014 bis 0·036 % N, während

I. H. ANDREW bei Anwendung von 200 Atm. auf 0·3 % N[3]) in dem erstarrten Eisen kam.

Die früher gemachte Annahme[4]), dass die Absorption von Stickstoff durch kompaktes Eisen im Wesen verschieden sei von der Absorption durch pulverförmiges Metall, ist hinfällig, seitdem E. MARTIN gezeigt hat, dass Eisenblech ebenso viel Stickstoff aufnimmt wie Eisenpulver. Doch wird durch die Verschiedenheit der Oberfläche ein starker Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt. So ist die Beobachtung P. BECKMANNS[5]) zu deuten, dass 100 g eines kohlenstoffarmen Eisendrahtes beim Erhitzen auf 1000° allmählich 14·9 mg N aufnahmen und beim Erkalten festhielten. Bei nachfolgendem Erhitzen auf 520° im Vakuum wurde der Stickstoff nicht

[1]) Nur ein einzelner Versuch liegt vor: Beim Erhitzen eines 3 mm starken Elektrolyteisenbleches in Stickstoff (1 Atm.) bis zum Schmelzen wurden in 1 Stunde zwischen 1200° und 1550° von 47 g Eisen 12 cm³ Stickstoff aufgenommen (32 mg N/100 g Fe). Das Volumen in der Messbürette nahm zuerst langsam, oberhalb des Schmelzpunktes rascher ab. Nach einiger Zeit wurde auch hier die Absorption langsamer. Durch Abpumpen bei etwa 1200° wurde der Stickstoff dem Eisenregulus nicht entzogen. Der im Stickstoff erkaltete (nicht blasige) Regulus war mit einer stahlblauen, farnkrautartig gezeichneten Schicht überzogen (W. KRUMBHAAR, Diss., S. 37, Leipzig 1910. Z. physikal. Ch. **77**, 600. 1910). [2]) C. B. SAWYER, zitiert nach GMELINS Handbuch, Eisen B, S. 142. 1929. [3]) Zitiert nach GMELINS Handbuch, System Nr. 59, Eisen B, S. 142. 1929. Für den von ADCOCK gemessenen Wert steht dort fälschlich 0·2 % statt 0·02 % N. [4]) Z. Elektrochem. **16**, 708. 1910. Z. physikal. Ch. **77**, 600. 1911. Vgl. auch E. W. STEACIE und F. M. G. JOHNSON, Pr. Roy. Soc. (A) **117**, 679. 1928. [5]) P. BECKMANN, Z. physikal. Ch. **60**, 156, 165. 1907.

wieder abgegeben. Kompaktes Eisen nimmt also den Stickstoff[1]) sehr viel langsamer auf und gibt ihn auch viel langsamer wieder ab als Eisenpulver.

Auch E. MARTIN hat aus seinen Versuchen geschlossen, dass unterhalb 800° Stickstoff nur sehr langsam in Eisen diffundiert[2]). Von der geringen Diffusionsgeschwindigkeit zeugen ferner Versuche von MITTASCH, KUSS und EMERT[3]). Sie erhitzten Eisennitrid Fe_2N (aus Carbonyleisen) bei 450° im Vakuum. Nachdem die erste Hälfte des Stickstoffs abgegeben war, kam die Gasabgabe fast ganz zum Stillstand[4]). Wir haben diese Beobachtungen durch einige Versuche bei höheren Temperaturen ergänzt. Dabei wurde Eisennitrid (aus Eisen „Kahlbaum") in reinem Stickstoff von Atmosphärendruck erhitzt. Die von F. KRÜLL ausgeführten Messungen sind in Fig. 3 wiedergegeben.

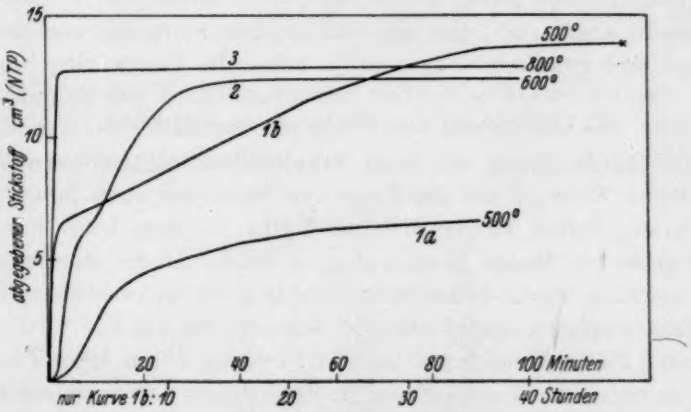


Fig. 3.

1a: 160 mg $Fe_2N = 14{\cdot}1$ cm³ N_2. *1b*: (untere Abszissenskala) (gef. 13·9). *2*: 141 mg $Fe_2N = 12{\cdot}4$ cm³ N_2 (gef. 12·4). *3*: 148 mg $Fe_2N = 13{\cdot}0$ cm³ N_2 (gef. 12·9).

Die von MITTASCH (loc. cit.) und von anderen[5]) bemerkte Verlangsamung der Stickstoffabgabe nach dem Entweichen der ersten

[1]) Bei dem schneller diffundierenden Wasserstoff sind die Unterschiede viel weniger gross. [2]) E. MARTIN, loc. cit., S. 413. [3]) A. MITTASCH, E. KUSS und O. EMERT, Z. Elektrochem. **34**, 829. 1928. [4]) Vgl. die gestrichelte Kurve in Fig. 8, S. 835 der zitierten Arbeit von MITTASCH. Mit „aktiviertem" Eisennitrid wurden Zersetzungskurven noch bei 400° und 350° aufgenommen (bis zu etwa zwei Drittel der Gesamtzersetzung). [5]) G. CHARPY und S. BONNEROT, C. r. **158**, 994. 1914. A. FRY, Stahl u. Eisen **43**, 1271. 1923. Die Zersetzungs- und Diffusionsgeschwindigkeit steht offenbar in engem Zusammenhang mit der Art der

Hälfte des Stickstoffs ist bei den Zersetzungskurven 1 und 2 für 500° und 600° noch deutlich erkennbar[1]), nicht mehr aber bei der sehr steilen Kurve 3 für 800°. Bei 500° erforderte die vollständige Zersetzung mehr als 40 Stunden, bei 600° war sie nach 20 Minuten, bei 800° nach wenigen Minuten im wesentlichen beendet. Die Versuche beweisen, dass in Eisen, dessen Stickstoffgehalt kleiner ist als der Formel Fe_4N entspricht, der Stickstoff unterhalb 600° langsam diffundiert und dass oberhalb 600° die Geschwindigkeit der Diffusion mit steigender Temperatur rasch anwächst. In diesem Zusammenhang wird auch die Angabe von CHARPY und BONNEROT (loc. cit.) erklärlich, dass ein aus Eisenspänen von 0·1 mm Dicke hergestelltes gröberes Eisennitrid bei 600° und darunter selbst bei sehr langem Erhitzen nur die Hälfte des Stickstoffs abgibt, und dass vollständige Zersetzung erst oberhalb 600° gelingt, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur liegt.

Löslichkeit von Stickstoff in $\alpha(\beta)$-Eisen.

Die Beobachtung der beim Erkalten zurückgehaltenen Mengen gibt keine Antwort auf die Frage, ob Stickstoff auch in $\alpha(\beta)$-Eisen löslich ist. Schon FRANK MÜLLER[2]) gibt an, dass beim Erwärmen einer grösseren Menge Eisen (44 g) in Stickstoff die Absorption bei 830° merklich wird. JURISCH fand beim Erhitzen in Stickstoff, ohne die Endeinstellung abzuwarten, in Versuch 100 bei 827°: 1·13 mg N auf 100 g Fe, in Versuch 105 bei 878°: 1·01 mg N auf 100 g Fe Auch E. MARTIN schliesst aus seinen Beobachtungen, dass zwischen 800° und 900° eine „wenn auch nur kleine Aufnahme von Stickstoff" erfolgt.

Um die Löslichkeit von Stickstoff unterhalb des Umwandlungspunktes zu prüfen, haben wir einen Absorptionsversuch mit 50 g Eisen II durchgeführt

Werte, bei denen die Endeinstellung nicht abgewartet wurde, sind wiederum eingeklammert. Bei aufsteigenden Temperaturen begann die Stickstoffaufnahme etwa bei 750°, verlief aber sehr langsam. Beim Abkühlen wurde unterhalb 900° die grösste Menge des Stickstoffs rasch abgegeben, dann verlangsamte sich die Gasabgabe so stark,

---

bei der Zersetzung auftretenden Phasen des Systems Eisen—Stickstoff. Die ε- und die γ-Phase sind viel zersetzlicher als die γ'-Phase (Fe_4N). Eine eingehende Prüfung der Zersetzungsgeschwindigkeiten an Hand des Zustandsdiagramms würde vielleicht lohnen.

[1]) Die auffallende Einknickung der 600°-Kurve nach Abgabe der Hälfte des Stickstoffs haben wir nicht näher untersucht. [2]) FRANK MÜLLER, Diss., S. 33.

Tabelle X. F. Krüll. 50 g Eisen II im Anlieferungszustand. N_2 aus Eisennitrid. Thermische Ausdehnung berechnet. Druck: 751 mm.

a) Steigende Temperaturen			b) Fallende Temperaturen		
°C	mg *N*/100 g *Fe*	Minuten	°C	mg *N*/100 g *Fe*	Minuten
700	—	110	1100	18·8	0
750	(0·07)	125	1050	20·1	30
800	(0·10)	140	1000	20·8	70
850	(0·35)	310	950	22·1	80
880	(0·92)	455	930	22·3	95
890	(1·15)	500	910	(21·7)	120
910	(1·42)	510	890	(18·4)	130
930	(2·60)	560	880	(2·7)	215
950	22·0	680	850	(2·3)	230
1000	20·8	715	800	(2·0)	310
1050	20·0	735	750	(0·5)	325
1100	18·7	760	700	(0)	335

dass auch hier die Endeinstellungen nicht abgewartet wurden. Die Löslichkeiten des Stickstoffs in $\alpha(\beta)$-Eisen lassen sich also zwischen zwei Grenzwerte einschliessen:

Tabelle Xa.

°C	mg *N*/100 g *Fe*	
750	> 0·07	< 0·48
800	0·10	2·00
850	0·35	2·27
880	0·92	2·69
890	1·15	(18·4)

Da nach längerer Gesamtversuchsdauer die Messungen den Gleichgewichtswerten vermutlich näher kommen, so sind wahrscheinlich in der Versuchsreihe a (steigende Temperatur) die Messungen bei höheren Temperaturen, in Reihe b die Beobachtungen bei tieferen Temperaturen der Wahrheit näher. Danach kann man die Löslichkeit von Stickstoff bei 750° auf etwa 0·4 mg, bei 890° auf etwa 2 mg Stickstoff in 100 g Eisen schätzen. Der letzte Wert stimmt ungefähr mit dem von Iwasé angegebenen überein (vgl. Fig. 2).

Abhängigkeit der Absorption vom Stickstoffdruck (Isothermen).

Der Einfluss des Stickstoffdruckes auf die Absorption ist von mehreren Beobachtern[1]) an verschiedenen Eisenproben geprüft worden.

[1]) Vgl. auch Frank Müller, Diss., S. 32.

Tabelle XI. E. Jurisch. 38·47 g Eisen I. Temperatur 1084°. Vgl. Tabelle IV.

Versuch 100.			Versuch 101.			Versuch 103.		
mm *Hg*	m[1])	$\sqrt{p} : m$	mm *Hg*	m[1])	$\sqrt{p} : m$	mm *Hg*	m[1])	$\sqrt{p} : m$
757	6·39	4·3	751	5·91	4·6	755	6·15	4·5
239	3·99	4·2	264	3·34	4·9	260	3·63	4·4
414	4·80	4·2	549	5·03	4·7	143	2·71	4·4
757	6·40	4·3	354	3·94	4·8	203	3·17	4·5
						106	2·31	4·5

Tabelle XII. H. Hagen. 38·46 g Eisen II. Temperatur 1000°.

Versuch XVI (vgl. Tabelle V).			Versuch XVIII.		
mm *Hg*	m[1])	$\sqrt{p} : m$	mm *Hg*	m[1])	$\sqrt{p} : m$
757	8·29	3·2	757	6·83	4·0
646	8·09	3·1	626	6·43	3·9
556	7·06	3·3	487	5·64	3·9
459	6·54	3·4			
347	5·61	3·3			
292	5·55	3·1			
191	4·31	3·1			

Aus den Tabellen XI und XII ergibt sich, dass zwischen 100 und 760 mm Druck die absorbierte Stickstoffmenge der Quadratwurzel aus dem Stickstoffdruck proportional ist. Die Beziehung gilt auch dann noch, wenn das Eisen nach langer Versuchsdauer an Absorptionsvermögen eingebüsst hat (vgl. die Versuche XVIII und XVI in Tabelle XII). Nach C. B. Sawyer[2]) gilt für die im Eisen zurückgehaltene Stickstoffmenge, wenn das Eisen vorher im Stickstoff von p Atmosphären geschmolzen war, die Beziehung $\% N = 0{\cdot}02\sqrt{p}$, ein Zeichen dafür, dass die Quadratwurzelbeziehung auch für höhere Temperaturen und vielleicht auch für flüssiges Eisen gilt.

Die Abhängigkeit der Stickstofflöslichkeit vom Druck ist also die für Metallgaslösungen sehr allgemein gültige und spricht dafür, dass der Stickstoff vom γ-Eisen in Form von Atomen gelöst wird. Es kommen bei einem Stickstoffdruck von 1 Atm. auf 10000 Atome Eisen höchstens etwa 10 Atome Stickstoff (bei 900°). Soweit dieser Stickstoff beim Abkühlen im Eisen erhalten bleibt, wird er beim Auflösen des Metalls in Säure zu Ammoniak und kann als solches bestimmt werden.

[1]) m = Kubikzentimeter N_2 (NPT) absorbiert von 38·5 g Eisen.

[2]) C. B. Sawyer, loc. cit.; vgl. auch Stahl u. Eisen 43, 1178. 1923.

Die Frage, welchen Einfluss die Legierungsbildner des Eisens auf sein Absorptionsvermögen für Stickstoff ausüben, ist bisher noch wenig untersucht worden. So haben WÜST und DUHR[1]) Ferrolegierungen mit Chrom, Mangan, Aluminium, Vanadin, Wolfram und Phosphor in Stickstoff erhitzt und abgekühlt. Gleichgewichtswerte sind bisher nur an Ferrosilicium gemessen worden[2]). Hier sind noch wertvolle Ergebnisse zu erwarten.

Zusammenfassung.

1. Das Absorptionsvermögen des α-, (β-) und des γ-Eisens für Stickstoff von Atmosphärendruck lässt sich durch folgende Werte[3]) wiedergeben:

°C	750	890	910	1000	1050	1100	1150	1190
	α	β	γ					
mg N_2/100 g *Fe*	0·4	2	25·0	22·5	21·1	19·8	18·5	(18·2)
N: 10000 *Fe* (Atome) .	—	0·8	10·0	9·0	8·4	7·9	7·4	(7·3)
Vol. N_2/1 Vol. *Fe*	—	0·13	1·57	1·41	1·33	1·24	1·16	(1·14)

Die Auswahl der Werte ist so getroffen, dass für 910° eine Löslichkeit von 25 mg N, für 1150° von 18·5 mg N angenommen ist; die Zwischenwerte sind geradlinig interpoliert worden (Fig. 2).

2. Mit Stickstoff gesättigtes Eisen hält je nach den Abkühlungsbedingungen und der relativen Grösse der Metalloberfläche beim Erkalten wechselnde Mengen Stickstoff zurück. Die Höchstwerte liegen bei etwa 0·03 % N. Die Diffusionsgeschwindigkeit von gelöstem Stickstoff in Eisen nimmt mit fallender Temperatur ab und wird unterhalb 600° sehr klein.

3. Bei konstanter Temperatur ist die von γ-Eisen aufgenommene Stickstoffmenge der Quadratwurzel aus dem Stickstoffdruck proportional.

---

[1]) WÜST und DUHR, Mitt. Kaiser Wilhelm-Institut Eisenforsch. **2**, 52. 1921. [2]) E. MARTIN, Arch. Eisenhüttenwesen **3**, 407. 1929. [3]) Die Werte liegen etwas höher, als in der vom Verfasser mitgeteilten Übersicht in der Z. Metallk. **21**, 43, Tabelle 3, die sich nur auf die Werte von JURISCH gründete.

Jena, Chemisches Institut der Universität.
6. Juni 1931.

Bemerkung zu dem System Eisen—Wasserstoff.

Von

A. Sieverts und H. Hagen.

(Eingegangen am 13. 6. 31.)

Die Löslichkeit von Wasserstoff in Eisenpulver wird bei 800° und 1000° neu bestimmt. Abweichende Messungen von IWASÉ werden durch den schwer zu beseitigenden Oxydgehalt des reduzierten Eisens erklärt.

In einer Abhandlung mit dem Titel „Okklusion von Gasen durch flüssige und feste Metalle und Legierungen" hat K. IWASÉ[1]) auch das System Eisen—Wasserstoff bearbeitet. Er kam zu Ergebnissen, die von den früher gefundenen sehr weit abweichen. Zum Vergleich seien die von SIEVERTS und JURISCH[2]) gemessenen Löslichkeiten mit den von IWASÉ gefundenen Werten für zwei Temperaturen nebeneinandergestellt:

100 g *Fe* lösen Milligramm H_2 (Gasdruck 1 Atm.)

	nach SIEVERTS und JURISCH	IWASÉ	MARTIN
bei 800° C	0·22	1·1	0·20
bei 1000° C	0·49	2·3	0·48

Mittlerweile hat E. MARTIN[3]) die Löslichkeit des Wasserstoffs an einem Elektrolyteisenblech von 0·3 mm Dicke und 84 g Gewicht aufs neue bestimmt. Seine Werte, von denen zwei in die letzte Spalte der Tabelle aufgenommen sind, bestätigen unsere früheren Messungen[4]) aufs beste.

Es bleibt aufzuklären, wie IWASÉ zu seinen hohen Zahlen gekommen sein kann. Er hat „reduced metals of extra purity made in Germany" benutzt und mit einem vertikal angeordneten Absorptionskolben gearbeitet, dessen Hals oberhalb des Kolbens in einen Kupferkühler eingebaut war. Wie schwer es ist, „reduziertes" Eisen sauer-

[1]) K. IWASÉ, Sci. Rep. Tôhoku (1) **15**, 531. 1926. [2]) SIEVERTS und JURISCH, Z. physikal. Ch. **77**, 591. 1911. Vgl. auch Z. Metallk. **21**, 37. 1929. [3]) E. MARTIN, Arch. Eisenhüttenwesen **3**, 407. 1929. [4]) Den von MARTIN angegebenen Sprung der Löslichkeit beim Umwandlungspunkt A_{III} des Eisens halten wir für richtig. Unsere Versuchsanordnung war nicht besonders geeignet, diesen Teil der Absorptionskurve genau aufzunehmen.

stofffrei zu machen, ist lange bekannt[1]), und SIEVERTS, JURISCH und KRUMBHAAR[2]) haben ihre Absorptionsmessungen mit gutem Grund an Eisendraht und an Eisenblech ausgeführt. Nach allem, was wir von Metallgaslösungen wissen, ist es ganz unwahrscheinlich, dass das Lösungsvermögen des Eisenpulvers von dem des kompakten Metalls verschieden ist. Um aber einem solchen Einwand von vornherein zu begegnen, haben wir es für richtig gehalten, die erforderlichen Kontrollversuche an Eisenpulver zu machen.

Über Wahl und Vorbehandlung der benutzten Eisenprobe (Eisen „Kahlbaum") ist in der vorhergehenden Abhandlung (S. 299) unter „Eisen II" das Nötige gesagt worden. Die Versuche mit Wasserstoff gingen denen mit Stickstoff voraus. Schon die ersten Messungen zeigten, dass es ungeachtet der sehr günstigen Beschaffenheit des Eisenpulvers und trotz allen Vorsichtsmassregeln bei und nach der Reduktion nicht gelungen war, das Metall sauerstofffrei in den Absorptionskolben zu bringen. Deshalb wurde das Eisen in dem horizontal angeordneten Quarzglaskolben nochmals mit Wasserstoff von Atmosphärendruck behandelt; dabei zeigten sich an dem durchsichtigen Kolbenhals ausserhalb des Ofens sehr bald Wassertropfen. Aller 2 Stunden wurden Gas und Wasser abgepumpt und der Wasserstoff erneuert. Nach 48 Stunden war das Metall noch nicht ganz sauerstofffrei.

IWASÉ sagt über die Vorbehandlung seines „reduzierten Metalls": „it was once more reduced in hydrogen at red heat." Danach muss das von ihm untersuchte Eisen reichlich Sauerstoff enthalten haben, so dass Wasserstoff nicht nur absorbiert, sondern auch zur Reduktion von Eisenoxyd verbraucht wurde. Bildung von Wassertropfen konnte in dem Apparat von IWASÉ nicht beobachtet werden, weil der über dem senkrechten Kolbenhals angebrachte Kühler undurchsichtig war. Der durch Reduktion bewirkte Gasverlust hätte gefunden werden müssen, wenn am Schluss der Versuchsreihe der noch vorhandene Wasserstoff abgepumpt, gemessen und mit der zu Anfang in den Apparat eingelassenen Gasmenge verglichen worden wäre. Statt dessen sind die durch Oxydation bewirkten Wasserstoffverluste den wirklich absorbierten Mengen offenbar hinzugerechnet[3]).

[1]) Vgl. z. B. TH. RICHARDS, Z. anorg. Ch. **23**, 250. 1900. Z. physikal. Ch. **60**, 129. 1907, besonders S. 153, 160, 163. [2]) SIEVERTS und JURISCH, loc. cit. [3]) Es ist kein Zufall, dass IWASÉ am leichter reduzierbaren Kupfer ganz ähnliche Wasserstofflöslichkeiten gefunden hat wie wir.

Noch bleibt der Beweis zu führen, dass das Absorptionsvermögen des pulverförmigen und des kompakten Eisens gleich ist[1]). Der Versuch, eine vollständige Reduktion des Eisens innerhalb des Quarzkolbens durchzuführen, hätte viel Zeit gekostet. Deshalb wurde ein Verfahren gewählt, das die störende Wirkung der Nebenreaktion nahezu unschädlich macht und das schon früher in ähnlichen Fällen gute Dienste geleistet hatte[2]). Die Menge des absorbierten Gases wird berechnet aus dem gesamten zur Zeit der Messung im Absorptionsapparat vorhandenen Wasserstoffvolumen V_E, vermindert um das durch einen Vergleichsversuch mit Argon bestimmte „freie Volumen" V_F. In gewöhnlichen Fällen setzt man für V_E einfach die gesamte, während des Versuchs aus der Messbürette in den evakuierten Absorptionskolben eingelassene Gasmenge V_A. Verschwindet aber Gas durch eine Nebenreaktion, so bestimmt man V_E, indem man unmittelbar nach der letzten Ablesung den Wasserstoff rasch abpumpt und

Tabelle 1. 38·46 g Eisen „Kahlbaum". Kubikzentimeter H_2 (NTP). Vergleichsgas: Argon.

Temperatur 1000°[3]).

	Nr. XII		Nr. XIII				
mm *Hg*	744	756	756	756	757	757	756
Gasverlust cm³	2·32	—	—	—	0·51	0·34	0·32
Minuten.	90	—	—	—	15	10	6
absorbiert cm³	2·20	2·12	2·12	2·10	2·09	2·09	2·11

im Mittel: 2·12 cm³

Temperatur 800°[3]).

	Nr. XII						
mm *Hg*	744	756	756	756	757	757	757
Gasverlust cm³	—	—	—	—	0·24	0·07	0·12
Minuten.	—	—	—	—	10	15	20
absorbiert cm³	1·00	0·70	0·70	0·78	0·77	0·86	0·81

im Mittel: 0·80 cm³

[1]) Die Gleicheit des Absorptionsvermögens von kompaktem und pulverförmigem Metall ist bis jetzt besonders am Nickel und Palladium nachgewiesen worden, für Temperaturen, bei denen die Adsorption neben dem eigentlichen Lösungsvorgang verschwindet (oberhalb 400°). [2]) Vgl. z. B. Z. physikal. Ch. **77**, 593. 1911. [3]) In der Mitte des 8 cm langen Absorptionskolbens, die Enden waren 25° bis 30° kühler.

misst[1]). Wiederholt man die Absorptionsversuche mit wechselnder Zeitdauer, so ändern sich zwar die Gasverluste ($V_A - V_E$), V_E aber und der daraus berechnete Absorptionswert ($V_E - V_F$) bleiben unverändert. Die so ausgeführten Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Übereinstimmung der einzelnen Messungen ist recht gut, ihre Unabhängigkeit von der Versuchsdauer und von der Grösse des Gasverlustes erhellt besonders aus den Beobachtungen bei 1000° (6 bis 90 Minuten, Gasverluste 0·3 bis 2·3 cm³). In Tabelle 2 sind die Mittelwerte auf Milligramm Wasserstoff und 100 g Eisen umgerechnet.

Tabelle 2.

800°	0·19 mg H_2	Wasserstoffdruck = 1 Atm.
1000°	0·50 mg H_2	

Der Vergleich mit Tabelle 1 lässt erkennen, dass Eisenpulver, Eisendraht und Eisenblech das gleiche Absorptionsvermögen für Wasserstoff haben.

Zusammenfassung.

Eisenpulver hat das gleiche Absorptionsvermögen für Wasserstoff wie Eisendraht und Eisenblech. Die an reduziertem Eisen von Iwasé gefundenen viel höheren Absorptionswerte werden mit dem schwer zu beseitigenden Sauerstoffgehalt des reduzierten Eisens in Zusammenhang gebracht.

[1]) Wasserdampf wird dabei vom Phosphorpentoxyd der Pumpe aufgenommen. Der Partialdruck des Wasserdampfes im Kolben ist infolge der Kondensation im Kolbenhals jedenfalls gering; er kann deshalb die Ergebnisse nur wenig beeinflussen.

Jena, Chemisches Institut der Universität.
11. Juni 1931.

Eingegangene Bücher.

ABDERHALDEN, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 354, Abt. I, Teil 2, 2. Hälfte, Heft 8. S. 2972 bis 3078. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1931.) M. 5.50.

ABDERHALDEN, E., Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Lieferung 355, Abt. V, Teil 2, Heft 16. S. 1816 bis 1924. (Urban & Schwarzenberg, Berlin und Wien 1931.) M. 6.50.

Abridged Scientific Publication from the Kodak Research Laboratorium. Vol. XIII. 271 Seiten. (Eastman Kodak Co., Rochester, New York 1930.)

Abstracts of scientific and technical Publications from the Massachusetts Institut of Technologie, Januar 1931, Nr. 7. 56 Seiten. (The technology Press, Cambridge 1931.)

BARR, G., A monograph of Viscosimetry. 318 Seiten. (Oxford University Press, Humph. Milford, London 1931.) s 30, M. 33.—.

BRIEGLEB und WOLF, K. L., Lichtzerstreuung, KERR-Effekt und Molekülstruktur. Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Bd. XXI, Heft 3. 58 Seiten. (Gebrüder Borntraeger, Berlin 1931.) Geh. M. 6.80, geb. M. 9.—.

BUKLEY, R., Viscous flow and surface films. Vol. 6. Research paper Nr. 264. S. 90 bis 112. ((U. S. Dep. of Commerce, Superint. of Doc., Washington 1931.)

DARROW, K., Elementare Einführung in die physikalische Statistik. 118 Seiten. (S. Hirzel, Leipzig 1931.) Kart. M. 6.—.

DHAR, N. R., The chemical action of light. 512 Seiten. (Blackie and Son, Ltd., London and Glasgow 1931.)

DOELTER und LEITMEIER, H., Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 21. S. 801 bis 960. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 8.—.

FAUST, O., Kunstseide. 289 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 13.50, geb. M. 15.—.

FEITKNECHT, W., Über topochemische Umsetzungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Bd. XXI, Heft 2. 56 Seiten. (Gebrüder Borntraeger, Berlin 1930.)

GASSNER, G., Mikroskopische Untersuchung pflanzlicher Nahrungs- und Genussmittel. 357 Seiten (Gustav Fischer, Jena 1931.) Geh. M. 24.—, geb. M. 26.—.

Haulage Accidents in Coal Mines. Report of the Haulage Committee of the Safety in Mines Research Board. 16 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 6 d.

HELLER, G., Über Isatin, Isatoxyd, Dioxindol und Indophenin. Samml. chem. u. chem.-techn. Vortr., Heft 5. 173 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1931.) Geh. M. 13.20.

HOUGARDY, H., Beitrag zur Kenntnis des Systems Eisen—Kohlenstoff—Vanadium. Mitt. a. d. Forsch.-Inst. d. Ver. Stahlwerke A. G., Dortmund, Bd. II, Lieferung 3. S. 39 bis 60. (Verlag Stahldruck, Dortmund 1931.)

Hückel, W., Theoretische Grundlagen der organischen Chemie, Bd. I und II. Bd. I: 410 Seiten. Bd. II: 352 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Bd. I: Geh. M. 22.—, geb. M. 24.—. Bd. II: Geh. M. 18.—, geb. M. 20.—.

Körber, F. und Schiebold, E., Fortschritte der Röntgenforschung in Methode und Anwendung. 326 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Geh. M. 36.60, geb. M. 38.—.

Küster, E., Über Zonenbildung in kolloidalen Medien. 124 Seiten. (Gustav Fischer, Jena 1931.) Geh. M. 8.—.

Liesegang, R. E., Kolloidchemische Technologie, 2. Aufl., Lieferung 1 bis 6. Jede Lieferung 80 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Jede Lieferung M. 5.—.

Mason, T. N. und Wheeler, R. V., The inflammation of coal duste: The effect of the presence of firedamp. Safety in Mines Research board paper, Nr. 64. 32 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 6 d net.

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung zu Düsseldorf, Bd. XII, Lieferung 1 bis 24. 390 Seiten. (Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf 1930.) Geh. M. 50.—, geb. M. 53.50.

National physical Laboratory. Report for the Year 1930. 295 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 12 s, 6 d.

Prausnitz-Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Elektrodialyse. (Theodor Steinkopff, Dresden.)

Schäffner, A., Enzyme und ihre Bedeutung zur Konstitutionsermittlung von Naturstoffen. Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Bd. XXI, Heft 7. 58 Seiten. (Gebrüder Borntraeger, Berlin 1930.)

Schay, G., Hochverdünnte Flammen. Fortschr. d. Chemie, Physik u. physikal. Chemie, Bd. XXI, Heft 1. 68 Seiten. (Gebrüder Borntraeger Berlin 1930.)

Schmid, L., Bernstein. Sonderausgabe aus Doelter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie. S. 842 bis 943. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 7.—.

Schmidt, J., Jahrbuch der organischen Chemie. XVI. Jahrgang. Die Forschungsergebnisse und Fortschritte im Jahre 1929. 299 Seiten (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1931.) Geh. M. 30.—, geb. M. 33.—.

Schuchardt, G., Patentbeschreibung und Patentschrift, ihre Bedeutung und Verwertung in der Erfinderarbeit. 42 Seiten. (Verlag Chemie G. m. b. H., Berlin 1931.) Geb. M. 4.—.

Simon, F., Fünfundzwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz. Ergebn. d. exakt. Naturw., Bd. IX. 274 Seiten. (Julius Springer, Berlin 1930.) Geh. M. 28.—, geb. M. 29.40.

Smith-Habers Praktische Übungen zur Einführung in die Chemie. Neu herausgegeben von V. Kohlschütter. 140 Seiten. (G. Braun, Karlsruhe 1930.) Geh. M. 5.—, geb. M. 5.60.

Stern, E., Farbenbindemittel, Farbkörper und Anstrichstoffe. Sonderdruck aus der Kolloidchemischen Technologie. S. 247 bis 341. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 6.—.

Stiasny, E., Gerbereichemie. 586 Seiten. (Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1931.) Geh. M. 45.—, geb. M. 47.—.

Teed, F. L., Torricelli contra mundum. 80 Seiten. (H. K. Lewis & Co., London 1931.) 5 sh. net.

The technology reports of the Tohoku imperial university, Vol. IX, Nr. 4. 207 Seiten. (Tohoku Imperial University, Sendai, Japan 1931.)

Thiene, H., Glas, Bd. I. 363 Seiten. (Gustav Fischer, Jena 1931.) Geh. M. 25.—, geb. M. 27.—.

Tilton, L. W., Prism size and orientation in minimum-deviation refractometry (Research paper Nr. 262). 76 Seiten. (Bureau of standards Journ. of Research 1931.) 10 cents.

Vlassopoulos, V., Über die sterische Hinderung bei Reaktionen von Aminosäuren und Polypeptiden. 28 Seiten. (Gustav Fock, Leipzig 1931.)

Waldschmidt-Leitz, E., Vorträge aus dem Gebiet der Eiweisschemie. 74 Seiten. (Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1931.) Kart. M. 6.80.

Winkler, L., Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium. In: Die chemische Analyse, Bd. XXIX. 155 Seiten. (Ferdinand Enke, Stuttgart 1931.) Geh. M. 17.50, geb. M. 19.50.

Wolf, L., Grundzüge der anorganischen Chemie. 216 Seiten. (Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1931.) Geh. M. 6.—, geb. M. 8.—.

Woodhead, D. W., A flame safety-lamp of high candle power. (Safety in Mines Research board paper, Nr. 65.) 15 Seiten. (Majesty's Stationery Office, London 1931.) 6 d net.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für Physikalische Chemie.